



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Krystalizacja kierunkowa i właściwości kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si

Author: Krzysztof Szostek

Citation style: Szostek Krzysztof. (2014). Krystalizacja kierunkowa i właściwości kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach

PRACA DOKTORSKA

**Krystalizacja kierunkowa i właściwości
kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$**

Krzysztof Szostek

Promotor pracy:

Dr hab. prof. UŚ. Zygmunt Wokulski

Katowice 2014

*Składam serdeczne podziękowania
dr hab. prof. UŚ Zygmuntovi Wokulskiemu
za naukową opiekę, życzliwość i poświęcony czas
oraz cenne wskazówki udzielane podczas realizacji pracy.*

*Wyrazy wdzięczności
kieruję również do Pracowników
Zakładu Technologii Monokryształów Tlenkowych
oraz Zakładu Technologii Związków Półprzewodnikowych
Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie
za okazaną pomoc w przeprowadzeniu badań podczas realizacji pracy.*

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE.....	6
CZĘŚĆ LITERATUROWA	8
1. KRZEMKI	9
1.1. Krzemki w zastosowaniach konstrukcyjnych	9
1.2. Krzemki w mikroelektronice.....	12
2. KOMPOZYTY EUTEKTYCZNE.....	14
2.1. Metoda <i>in situ</i> otrzymywania kompozytów.....	14
2.1.1. Warunki otrzymywania zorientowanych mikrostruktur eutektycznych.....	15
2.1.2. Geometria faz eutektycznych.....	17
2.1.3. Technika Bridgmana	17
2.1.4. Technika Czochralskiego	18
2.2. Kompozyty eutektyczne typu metal-półprzewodnik.....	20
2.2.1. Efekt Halla i magnetoopór	20
2.2.2. Matryca złącz Schottky'ego	23
2.2.3. Właściwości optyczne.....	23
2.2.4. Emisja polowa.....	24
3. KRYSTALIZACJA KIERUNKOWA KOMPOZYTÓW <i>IN SITU</i>	26
3.1. Kinetyka procesu krystalizacji	26
3.1.1. Przechłodzenie	26
3.1.2. Entropia topnienia	27
3.1.3. Topografia frontu krystalizacji.....	28
3.1.4. Kryształy ścianowe i nieścianowe	30
3.1.5. Prędkość wzrostu	31
3.2. Eutektyki	34
3.2.1. Czynniki determinujące rodzaj eutektyki.....	34
3.2.2. Klasyfikacja	34
3.2.3. Kinetyka sprzężonego wzrostu faz eutektycznych.....	35
3.2.4. Parametr geometryczny λ	37
4. KOMPOZYT EUTEKTYCZNY $\text{CoSi}_2\text{-Si}$	39
4.1. Charakterystyka układu równowagi fazowej Co-Si	39

4.2.	Charakterystyka krystalograficzna faz eutektycznych.....	42
4.2.1.	Krzem.....	42
4.2.2.	Dwukrzemek kobaltu	42
4.3.	Analiza stanu wiedzy na temat kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si.....	43
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....		45
5.	TEZA PRACY	46
6.	CELE BADAWCZE.....	47
7.	KRYSTALIZACJA KIERUNKOWA KOMPOZYTU CoSi₂-Si.....	48
7.1.	Technologia otrzymywania.....	48
7.1.1.	Przygotowanie substratów	48
7.1.2.	Opis stanowiska wzrostowego	49
7.1.3.	Przebieg krystalizacji prowadzonej techniką Bridgmana.....	54
7.1.4.	Przebieg krystalizacji prowadzonej techniką Czochralskiego	56
7.2.	Przygotowanie próbek do badań	58
8.	BADANIA METALOGRAFICZNE.....	61
8.1.	Przygotowanie zglądów metalograficznych	61
8.2.	Metodyka badań	61
8.3.	Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Bridgmana.....	63
8.4.	Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Czochralskiego	76
8.5.	Dyskusja wyników badań	84
9.	METODY IDENTYFIKACJI OTRZYMANYCH PRÓBEK	86
9.1.	Rentgenowska analiza składu fazowego.....	86
9.1.1.	Metodyka badań.....	86
9.1.2.	Wyniki badań	86
9.2.	Mikroanaliza rentgenowska	89
9.2.1.	Metodyka badań.....	89
9.2.2.	Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Bridgmana	89
9.2.3.	Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Czochralskiego	94
9.3.	Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	96
9.3.1.	Metodyka badań.....	96

9.3.2.	Wyniki badań	96
9.4.	Pomiar parametru sieciowego	99
9.4.1.	Metodyka badań.....	99
9.4.2.	Wyniki badań.....	100
9.5.	Dyskusja wyników badań	102
10.	POMIAR PARAMETRU GEOMETRYCZNEGO λ.....	103
10.1.	Metodyka badań	103
10.2.	Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Bridgmana.....	105
10.3.	Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Czochralskiego	109
10.4.	Dyskusja wyników badań	110
11.	POMIAR REZYSTYWNOCI W FUNKCJI TEMPERATURY	111
11.1.	Metodyka badań	111
11.2.	Wyniki badań	112
11.3.	Dyskusja wyników badań	115
12.	DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ	116
13.	WNIOSKI KOŃCOWE	120
LITERATURA.....		121

WPROWADZENIE

Krzemki metali przejściowych wykorzystywane są obecnie na szeroką skalę w mikroelektronice w postaci cienkich warstw. Otrzymywane technikami epitaksji (MBE) na podłożach krzemowych, wykorzystywane są w zaawansowanych technologiach krzemowych układów o wysokiej skali integracji. Związki te wykazują tendencje do tworzenia układów eutektycznych z krzemem. Krystalizacja kierunkowa eutektyki zbudowanej z metalicznego krzemku i półprzewodnikowej fazy krzemu pozwala otrzymać w jednym procesie kompozyt eutektyczny typu metal-półprzewodnik o ukierunkowanym rozmieszczeniu faz. Kompozyty tej klasy charakteryzuje szereg interesujących właściwości fizycznych. Poza takimi, jak duży wzrost oporu elektrycznego w polu magnetycznym czy efekty termoelektryczne, materiały te odznaczają się również interesującymi właściwościami optycznymi czy właściwościami emisji polowej. Liczne badania dowodzą, iż rozmiar krystalizujących faz zorientowanych eutektyk może być kontrolowany przez prędkość wyciągania, v , zastosowaną podczas procesu krystalizacji kierunkowej. Wyższe prędkości v pozwalają uzyskać mniejsze rozmiary elementów faz i mniejsze odległości między elementami tej samej fazy eutektycznej. Rozmiar mikrostruktury eutektyk zorientowanych jednoznacznie opisuje parametr geometryczny λ , zdefiniowany jako średnia najmniejsza odległość między elementami tej samej fazy eutektycznej. Przy czym dla różnych eutektyk zastosowanie tej samej prędkości v pozwala uzyskać różne wartości parametru λ . Stąd, prowadząc badania nad nowym, nie otrzymywanym wcześniej układem eutektycznym, niezbędne jest ustalenie zależności wartości parametru λ w funkcji prędkości v , zastosowanej podczas krystalizacji kierunkowej. Krystalizacja przy zastosowaniu różnych prędkości v prowadzona musi być w tym przypadku przy stałej wartości gradientu temperatury, który wywiera równie znaczący wpływ na mikrostrukturę otrzymywanej eutektyki.

W niniejszej pracy, wykorzystując techniki Bridgmana i Czochralskiego, otrzymano kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o jednorodnym zorientowanym typie mikrostruktury, będący połączeniem metalicznej fazy CoSi_2 z półprzewodnikową fazą krzemu. Dokonano identyfikacji porównawczej mikrostruktury badanego kompozytu, otrzymanego technikami Bridgmana i Czochralskiego. Ustalono także zakres

prędkości v dla danego gradientu temperatury umożliwiające otrzymanie kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury techniką Bridgmana. Celem identyfikacji otrzymanych próbek przeprowadzono rentgenowską jakościową analizę składu fazowego i punktową mikroanalizę rentgenowską. Określono także temperaturę eutektyczną otrzymanych próbek z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i wyznaczono parametry sieciowe faz CoSi_2 i Si otrzymanego kompozytu. Kompozyt $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ nie był otrzymywany do tej pory technikami Bridgmana i Czochralskiego, dlatego w niniejszej pracy określono zależność wartości parametru λ od zastosowanej podczas procesu krystalizacji prędkości v dla próbek wykazujących zorientowany typ mikrostruktury. W ramach badań uzupełniających, celem określenia charakteru przewodnictwa elektrycznego kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, wyznaczono temperaturową zależność rezystywności otrzymanych próbek, stosując metodę Van der Pouwa.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1. KRZEMKI

Większość metali reaguje z krzemem tworząc stabilne związki międzymetaliczne. Rozróżnia się krzemki metali wysokotopliwych, takie jak MoSi_2 , TaSi_2 lub WSi_2 , krzemki metali półszlachetnych, jak na przykład CoSi_2 , NiSi_2 lub CrSi_2 oraz krzemki metali ziem rzadkich (ReSi_2 , OsSi_2 , ErSi_2). Z uwagi na właściwości fizyko-chemiczne krzemki stanowią przedmiot zainteresowania w dwóch zasadniczych obszarach zastosowania.

Ze względu na odporność na wysokie temperatury i znaczną stabilność chemiczną krzemki wykorzystywane są w roli materiałów ogniotrwałych. Pod tym względem związki te są ważnym materiałem konstrukcyjnym dla przemysłu energetycznego, lotniczego czy samochodowego [1, 2]. Z uwagi na wysoką odporność na utlenianie i korozję mogą być wykorzystywane jako powłoki ochronne innych materiałów, narażonych na pracę w warunkach agresywnych, jak na przykład stale nierdzewne [3].

Odrębny obszar zastosowania krzemków stanowi mikroelektronika. Krzemki odznaczają się relatywnie niską rezystywnością i dobrą adhezją do podłoży krzemowych, przez co generują niską wartość naprężeń na granicy faz. Otrzymywane w postaci cienkich warstw epitaksjalnych technikami osadzania na podłożach krzemowych wykorzystywane są w zaawansowanych technologiach krzemowych układów o wysokiej skali integracji, *VLSI* (ang. *Very Large Scale Integration*) [4] oraz *ULSI* (ang. *Ultra Large Scale Integration*) [5].

1.1. Krzemki w zastosowaniach konstrukcyjnych

Krzemki metali wysokotopliwych można podzielić na trzy zasadnicze grupy. Do pierwszej grupy zaliczyć można krzemki bogate w krzem, takie jak MoSi_2 [6]. Są to krzemki wykazujące najwyższą odporność na utlenianie. Drugą stanowią tzw. krzemki złożone, typu Mo_5Si_3 [7], które stanowią związki międzymetaliczne o relatywnie najwyższych temperaturach topnienia. Do trzeciej grupy zalicza się natomiast krzemki typu Mo_3Si [8], bogate w pierwiastki metali wysokotopliwych, krystalizujące w regularnej sieci A15 [9].

Dwukrzemek molibdenu (MoSi_2) krystalizuje w dwóch odmianach alotropowych [10]. Do temperatury 1900°C stabilną fazą jest tetragonalna faza α o typie struktury $C11_b$. W temperaturze tej następuje transformacja sieci krystalicznej z $C11_b$ w sieć $C40$, a heksagonalna faza β jest stabilna aż do temperatury 2030°C , w której MoSi_2 topi się kongruentnie. Poza wysoką temperaturą topnienia, związek ten odznacza się wysoką odpornością na utlenianie w zakresie wysokich temperatur, niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, wysoką odpornością na obciążenia dynamiczne [11-14], a także dobrą przewodnością cieplną i względnie niską rezystywnością [15, 16]. Obecnie stosowany jest głównie do budowy elementów grzejnych pieców elektrycznych [17, 18]. Związek ten odznacza się jednak gęstością ($6,24 \text{ g/cm}^3$) znacznie niższą od typowych wysokotemperaturowych materiałów konstrukcyjnych, takich jak stopy na bazie niklu, wolfram czy niob, co w połączeniu z wyżej wymienionymi właściwościami czyni MoSi_2 interesującym materiałem również w przemyśle lotniczym.

Krzemki tytanu, Ti_5Si_3 oraz TiSi_2 , krystalizujące odpowiednio w strukturze $D8_8$ i $C54$, odznaczają się interesującymi właściwościami wytrzymałościowymi. Moduł Younga, równy jest 160 GPa (Ti_5Si_3) i 250 GPa (TiSi_2) w temperaturze pokojowej, podczas gdy przy temperaturze 1000°C wynosi on odpowiednio 143 GPa i 215 GPa . Granica plastyczności, mierzona również w temperaturze 1000°C , wynosi 1050 MPa dla Ti_5Si_3 i 230 MPa dla TiSi_2 i spada wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury. Dodatkowo niska wartość gęstości, wynosząca ok. $4,3 \text{ g/cm}^3$, w połączeniu z wysoką odpornością na pełzanie stanowią ważne właściwości dla zastosowań wysokotemperaturowych tych materiałów [19].

Większość krzemków charakteryzujących się wysokimi temperaturami topnienia krystalizuje w niskosymetrycznych strukturach o silnych wiązaniach kowalencyjnych spolaryzowanych, które odpowiedzialne są za takie właściwości mechaniczne jak wysoka wytrzymałość, sztywność czy odporność na pełzanie w wysokich temperaturach [20]. Niestety budowa atomowa krzemków jest także przyczyną niskiej odporności na kruche pękanie tych związków w temperaturze pokojowej, co tym samym ogranicza ich potencjalne możliwości aplikacyjne [21].

Z tego względu w zastosowaniach konstrukcyjnych krzemki wykorzystuje się głównie w roli osnowy kompozytu. Możliwe staje się w ten sposób wykorzystanie charakterystycznych dla krzemków właściwości, zwiększając ich plastyczność poprzez

wprowadzenie fazy zbrojącej. Przykładem takiego rozwiązania jest kompozyt Nb/Nb₅Si₃. Niob (Nb) jako faza zbrojąca podnosi w tym przypadku plastyczność krzemku niobu (Nb₅Si₃) będącego osnową [22]. MoSi₂ poza niską odpornością na kruche pękanie w temperaturze pokojowej, odznacza się dodatkowo niską odpornością na pełzanie w temperaturach powyżej przejścia ze stanu kruchego w plastyczny. Dlatego potencjalne zastosowania wiążą się z koniecznością zbrojenia MoSi₂ takimi materiałami jak tlenek glinu (Al₂O₃) czy węglik krzemu (SiC), który jest chemicznie kompatybilny z MoSi₂, również w zakresie wysokich temperatur [23-26].

Poza wykorzystaniem krzemków w roli osnowy kompozytu, związki te stosuje się także jako warstwy ochronne materiałów konstrukcyjnych. W ten sposób niska odporność krzemków na kruche pękanie nie stanowi przeszkody w ich zastosowaniu. W tym przypadku istotne są takie właściwości jak wysoka odporność na utlenianie w wysokich temperaturach oraz dobra odporność na korozję w temperaturze pokojowej. Są one konsekwencją zdolności krzemków do tworzenia powierzchniowych warstw pasywnych, na przykład w postaci tlenku krzemu (SiO) [27-31]. Związki te z jednej strony stosowane są jako odporne na utlenianie powłoki ochronne metali ogniotrwałych takich jak niob, tantal, molibden czy wolfram, z drugiej natomiast jako pokrycia materiałów konstrukcyjnych pracujących w warunkach, w których narażone są na korozję [32-35]. W tym celu stosuje się krzemki metali przejściowych bogate w krzem, typu MeSi₂ (gdzie Me = Mo, Ti, Cr, Fe, Ni). Powłoka ochronna stanowi warstwę o grubości powyżej jednego mikrometra pokrywającą powierzchnię materiału stanowiącego podłoże. Odgrywa rolę fizycznej bariery minimalizującej bezpośredni kontakt podatnych na utlenianie czy korozję metali z otoczeniem. Średnia grubość powłok ochronnych to zazwyczaj kilka mikrometrów, jednak obecnie dąży się do jej minimalizacji celem ograniczenia liczby defektów, występujących w warstwach ochronnych, bez względu na zastosowaną technikę ich osadzania [36, 37]. Materiał powłoki ochronnej powinien odznaczać się wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej zbliżoną do podłoża, aby zapobiec pojawieniu się na jej powierzchni ewentualnych pęknięć. Krzemki gwarantują wysoką jakość powłok ochronnych tego typu dzięki takim właściwościom jak dobra adhezja do podłoża, odporność na ścieranie, małe naprężenia wewnętrzne, wysoka stabilność chemiczna, a także niska przepuszczalność [36-38].

1.2. Krzemki w mikroelektronice

Znaczna większość krzemków odznacza się właściwościami charakterystycznymi dla metali, jak na przykład wzrost rezystywności wraz z temperaturą [39]. Niektóre są jednak typowymi półprzewodnikami, jak CrSi_2 , $\beta\text{-FeSi}_2$, OsSi_2 czy ReSi_2 . Wraz ze wzrostem temperatury następuje spadek ich rezystywności [40]. Krzemki krystalizują w różnych typach struktur krystalicznych. Rozróżnia się krzemki krystalizujące w strukturach regularnych (CoSi_2 , Cr_3Si , CrSi , NiSi_2), a także w strukturach o niższej symetrii jak na przykład układ rombowy (TiSi_2), tetragonalny (CrSi_3) czy heksagonalny (CrSi_2). Podobna struktura krystaliczna nie zawsze oznacza podobne właściwości. Dla przykładu w strukturze heksagonalnej krystalizują m.in. CrSi_2 , VS_2 , TaSi_2 i NbSi_2 jednak w tej grupie krzemków tylko CrSi_2 jest półprzewodnikiem, podczas gdy pozostałe odznaczają się właściwościami typowo metalicznymi.

W mikroelektronice wykorzystuje się głównie krzemki w postaci cienkich warstw epitaksjalnych o właściwościach metalicznych [41]. Początkowo cienkie warstwy krzemków otrzymywane były poprzez reakcję cienkiej warstwy metalicznej z krzemowym podłożem, na którym została osadzona. Do najczęściej stosowanych technik osadzania zaliczyć można osadzanie poprzez kondensację z fazy gazowej, napyłanie jonowe i chemiczne naparowywanie próżniowe [4]. Obecnie cienkie warstwy krzemków o właściwościach metalicznych otrzymuje się technikami epitaksji wiązką atomową (ang. *Molecular Beam Epitaxy*). W tym przypadku dokonuje się implantacji atomów (np. Ni, Co) do zorientowanych podłoży krzemowych, które następnie poddaje się procesowi wygrzewania w celu uzyskania w obszarze implantacji żądanych struktur, np. NiSi lub CoSi_2 . Podczas otrzymywania cienkich warstw krzemków istotne jest, aby płaszczyzny epitaksjalne formowane na monokrystalicznych podłożach krzemowych pozbawione były defektów. Niezależnie od zastosowanej techniki otrzymywania, zasadniczym parametrem określającym zdolność krzemku do epitaksjalnego wzrostu na podłożu krzemowym jest wartość niedopasowania sieciowego krzemku do monokrystalicznego podłoża krzemowego, np. (100), (111), 110), zdefiniowane jako:

$$\eta = \frac{a_{\text{krzemku}} - a_{\text{Si}}}{a_{\text{Si}}}, \quad (1)$$

gdzie a_{krzemku} jest parametrem sieciowym krystalicznej płaszczyzny krzemku, sieciowo dopasowanej do krzemu, natomiast a_{Si} jest parametrem sieciowym krzemu. Przyjmuje

się, iż warunkiem otrzymania cienkich warstw krzemków metalicznych wysokiej jakości jest wartość niedopasowania sieciowego, która nie przekracza 3%. Krzemki wykazujące najmniejsze wartości niedopasowania sieciowego, wykorzystywane w mikroelektronice na szeroką skalę, to CoSi_2 (1.2%) oraz NiSi (0,4%) [42].

Krzemki metaliczne w postaci cienkich warstw stanowią obecnie nieodłączny element każdego przyrządu w mikroelektronice. Związki te stosowane są powszechnie jako złącza omowe, bariery Schottky'ego, bariery dyfuzyjne czy elektrody bramek tranzystorów polowych. Postęp w dziedzinie mikroelektroniki zmierza jednak w kierunku maksymalizacji poziomu integracji, który zapewnia większą elastyczność w projektowaniu układów scalonych przy jednoczesnej redukcji rozmiaru [43], a przy tym także i kosztów.

Podstawowe wymagania stawiane materiałom wykorzystywanym w procesie metalizacji układów scalonych to niska rezystywność, dobra adhezja do podłoży krzemowych, niska rezystancja kontaktowa do krzemu, jak również odpowiednia wysokość bariery Schottky'ego względem silnie domieszkowanego (donorowo lub akceptorowo) krzemu. Materiały stosowane do metalizacji muszą ponadto odznaczać się wysoką odpornością na elektrodyfuzję, a także odpowiednią morfologią umożliwiającą prowadzenie późniejszych procesów litografii i trawienia. Ważne są również takie cechy jak wysoka stabilność termiczna oraz odporność na utlenianie i korozję, a zarazem plastyczność w zakresie niskich temperatur [44]. Wymagania te są na tyle restrykcyjne, iż obecnie w roli złącz metalicznych w zaawansowanych technologiach krzemowych brane są pod uwagę jedynie takie krzemki jak TiSi_2 [45-47], CoSi_2 [48-50] oraz NiSi [51-53].

Krzemki wykorzystywane są w mikroelektronice do budowy układów scalonych CMOS [54-58]. Służą one jako elektrody bramek oraz złącza źródło/dren tranzystorów typu MOSFET. Podstawową zaletą tych związków, poza niską rezystancją kontaktową, jest zdolność tworzenia struktur o rozmiarach krytycznych. Technologia CMOS zmierza jednak bardzo szybko w kierunku granicy możliwości dalszego rozwoju. Staje ona bowiem przed szeregiem problemów związanych z dalszą redukcją rozmiaru [59, 60]. Stąd obecnie prowadzi się równolegle intensywne badania nad alternatywną technologią GAA (ang. *Gate-All-Around*) produkcji tranzystorów MOSFET, wykorzystującą nanorurki krzemowe w roli źródła i drenu [61-64]. Krzemki metaliczne mogą być wykorzystywane w tej technologii jako złącza metaliczne w postaci nanorurek [65].

2. KOMPOZYTY EUTEKTYCZNE

Materiały kompozytowe stanowią szczególną klasę materiałów ze względu na możliwość manipulacji ich właściwościami w bardzo szerokim zakresie. Kompozyt zbudowany jest z co najmniej dwóch materiałów, różnych pod względem chemicznym i krystalograficznym, przy czym granica międzyfazowa zostaje w kompozycie zachowana. Właściwości kompozytu różnią się od właściwości tworzących go komponentów w zależności od ich udziałów masowych lub objętościowych, co stwarza możliwość konstruowania całej gamy nowych materiałów o zaplanowanych właściwościach. Większość technologii otrzymywania kompozytów oparta jest na dwóch zasadniczych etapach, tj. wytworzeniu komponentów składowych kompozytu oraz ich późniejszym połączeniu. Istnieje natomiast możliwość realizowania technologii, która pozwala otrzymać kompozyt w jednym procesie, podczas którego oba komponenty tworzone są jednocześnie. Jest to możliwe dzięki krystalizacji kierunkowej eutektyk.

2.1. Metoda *in situ* otrzymywania kompozytów

Krystalizacja kierunkowa, zwana również krystalizacją zorientowaną, zachodzi w wyniku wywołania jednokierunkowego odprowadzania ciepła z frontu krystalizacji. Zastosowana do otrzymywania materiałów jednofazowych pozwala uzyskać strukturę monokrystaliczną. Krystalizacja kierunkowa eutektyk umożliwia natomiast otrzymanie kompozytu *in situ* o kontrolowanym rozmieszczeniu i rozmiarze komponentów składowych.

Krystalizacja eutektyki w warunkach wielokierunkowego, niekontrolowanego odprowadzania ciepła prowadzi do uzyskania nieregularnej mikrostruktury, o przypadkowym rozmieszczeniu i kształcie faz. Krystalizacja w warunkach jednokierunkowego odprowadzania ciepła skutkuje natomiast otrzymaniem ukierunkowanego, równoległego rozmieszczenia faz eutektycznych.

Otrzymywanie zorientowanych mikrostruktur eutektycznych wymaga spełnienia kilku podstawowych warunków, gdyż na jakość kompozytów *in situ* ma wpływ wiele czynników towarzyszących procesowi krystalizacji.

2.1.1. Warunki otrzymywania zorientowanych mikrostruktur eutektycznych

Warunkiem koniecznym otrzymania regularnych zorientowanych mikrostruktur eutektycznych jest zachowanie płaskiego frontu krystalizacji. Jest to możliwe przy dostatecznie intensywnym jednokierunkowym odprowadzaniu ciepła. Trudności praktyczne wynikające ze spełnienia tego warunku związane są z odpowiednią konstrukcją stanowiska wzrostowego, która ogranicza w takim przypadku poprzeczne wymiary otrzymywanej próbki. Warunkiem stabilności płaskiej powierzchni między fazą ciekłą i stałą jest spełnienie kryterium w postaci [66]:

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m\Delta C}{D} + K, \quad (2)$$

gdzie:

G_L – gradient temperatury w fazie ciekłej przed frontem krystalizacji,

V – prędkość krystalizacji,

m – nachylenie krzywej likwidus w punkcie odchylenia składu chemicznego roztworu-roztopu, C_N , od składu eutektycznego, C_E ,

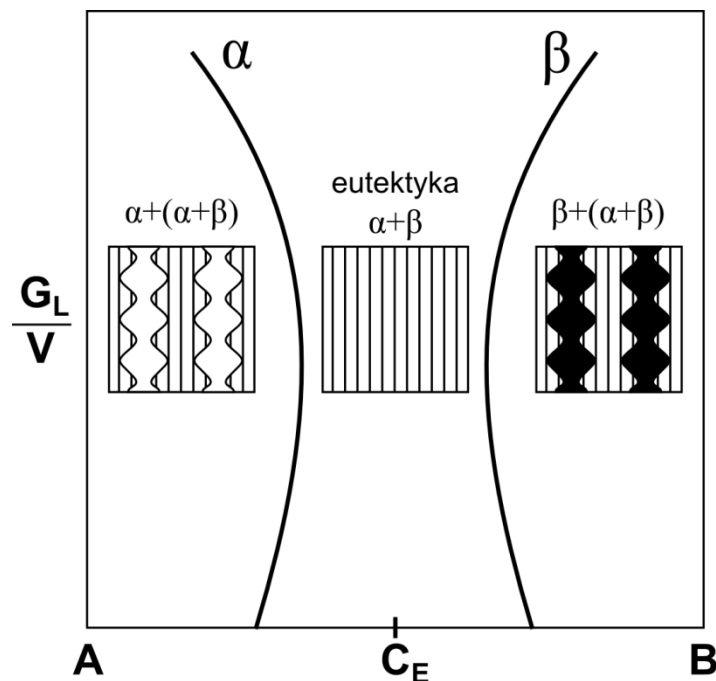
$\Delta C = C_E - C_N$ – odchylenie od składu eutektycznego C_E ,

D – współczynnik dyfuzji atomów w fazie ciekłej,

K – stała.

Spełnienie tego kryterium zabezpiecza przed pojawieniem się w strukturze dendrytów lub komórek eutektycznych. Otrzymaniu regularnych zorientowanych mikrostruktur eutektycznych sprzyja zatem wysoka wartość gradientu temperatury, mała prędkość krystalizacji, jak również wysoka czystość materiałów, zapobiegająca odchyleniu od składu eutektycznego.

Dla danego gradientu temperatury, G_L i prędkości krystalizacji, V , istnieje zakres składu chemicznego roztworu-roztopu umożliwiający otrzymanie wyłącznie zorientowanej mikrostruktury eutektycznej bez faz pod- lub nadeutektycznych. Zakres ten określa tzw. strefa sprzężonego wzrostu (rys. 1). W całym obszarze składów chemicznych zawartych między krzywymi α i β możliwe jest otrzymanie wyłącznie eutektyki o zorientowanym typie mikrostruktury. Dla danej eutektyki istnieje wartość stosunku G_L/V , dla której zakres ten jest najmniejszy. Wraz ze wzrostem lub spadkiem wartości stosunku G_L/V zakres ten ulega rozszerzeniu [67].



Rys. 1. Schemat strefy sprzężonego wzrostu kompozytu eutektycznego dla danej wartości stosunku G_L/V [67].

Niepożądanym zjawiskiem, mogącym wystąpić podczas otrzymywania kompozytów eutektycznych metodą krystalizacji kierunkowej jest konwekcja w fazie ciekłej. Doprowadza ona do różnego rodzaju wad mikrostruktury, takich jak np. pasma wzrostu. Są to niejednorodności mikrostruktury równoległe do frontu krystalizacji. Konwekcja może być wywołana warunkami cieplnymi bądź też zjawiskiem segregacji składu. Dlatego też konstrukcja urządzenia do krystalizacji zorientowanej powinna przeciwdziałać powstawaniu ruchu cieczy. Do podstawowych zasad projektowania tego typu urządzeń zaliczyć można:

- pionowe ustawienie tygla,
- uniknięcie mieszania polem elektromagnetycznym systemu grzewczego,
- zachowanie prawidłowego stosunku wysokości tygla do jego średnicy.

Do ukierunkowania mikrostruktury eutektycznej wykorzystana może zostać w zasadzie każda technika krystalizacji, która stwarza warunki jednokierunkowego odprowadzania ciepła. Do wykorzystywanych w tym celu najczęściej zaliczyć można adaptację technik monokrystalizacji jakimi są technika Bridgmana i technika Czochralskiego.

2.1.2. Geometria faz eutektycznych

Kompozyty eutektyczne, otrzymywane technikami krystalizacji kierunkowej, odznaczają się wysoką stabilnością termodynamiczną faz, silną anizotropią, a zarazem prostotą procesu otrzymywania, który zapewnia jednocześnie wysoką kontrolę nad charakterem mikrostruktury [68]. Podczas krystalizacji eutektyk następuje wzrost kryształów dwóch substancji z jednego roztworu-roztopu przygotowanych odpowiednio składników. Krystalizacja kierunkowa pozwala otrzymać kompozyty *in situ* o bardzo zróżnicowanej geometrii faz. Do klasy eutektyk regularnych zalicza się eutektyki płytkowe, włókniste i kulkowe [69, 70]. Poza tym rozróżnia się także eutektyki nieregularne, złożone regularnie [71], quasi-regularne [72], z płytkami perforowanymi [73] czy spiralne [74]. Szczególną klasę eutektyk o mikrostrukturze nieregularnej stanowią eutektyki perkolowane [75, 76].

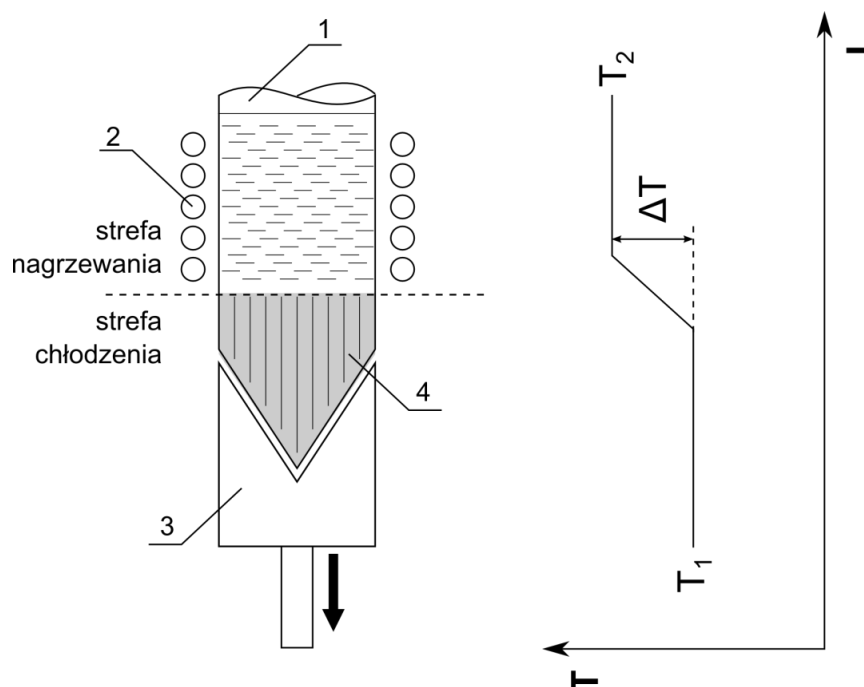
Przegląd literatury pokazuje, iż regularna mikrostruktura włóknista tworzy się najczęściej w przypadku eutektyk o znacznie mniejszym udziale objętościowym jednej z faz. Jeśli natomiast udziały objętościowe obu faz eutektycznych są zbliżone, eutektyki takie wykazują tendencje do kształtowania regularnej mikrostruktury płytkowej.

Szczegółowa analiza czynników wywierających wpływ na mikrostrukturę kompozytów eutektycznych, otrzymywanych metodą krystalizacji kierunkowej, przedstawiona zostanie w dalszej części pracy.

2.1.3. Technika Bridgmana

Na rys. 2 przedstawiono schemat układu do otrzymywania kompozytów *in situ* techniką Bridgmana wraz z rozkładem temperatur wzdłuż pionowej osi układu. Proces otrzymywania próbek zachodzi w trzech etapach. Wsad należy umieścić w tyglu /1/, posiadającym stożkowe zakończenie u dołu. W pierwszym etapie dokonuje się stopienia wsadu przy pomocy elementów grzejnych /2/ pionowego pieca oporowego bądź indukcyjnego w strefie temperatury T_2 , wyższej od temperatury topnienia składników. W drugim etapie prowadzony jest proces homogenizacji roztworu o składzie eutektycznym. W trzecim etapie następuje proces opuszczania tygla z roztworem-roztopem z prędkością v do strefy temperatury T_1 , niższej od temperatury krystalizacji roztworu-roztopu. Dokonuje się tego przy pomocy uchwytu /3/. W obrębie strefy temperatury T_1 w stożkowym zakończeniu tygla tworzy się zaródź krystaliczna,

która wzrasta w miarę dalszego opuszczania tygla. W ten sposób w obrębie strefy temperatury T_1 krystalizuje kompozyt eutektyczny [4/ [77].

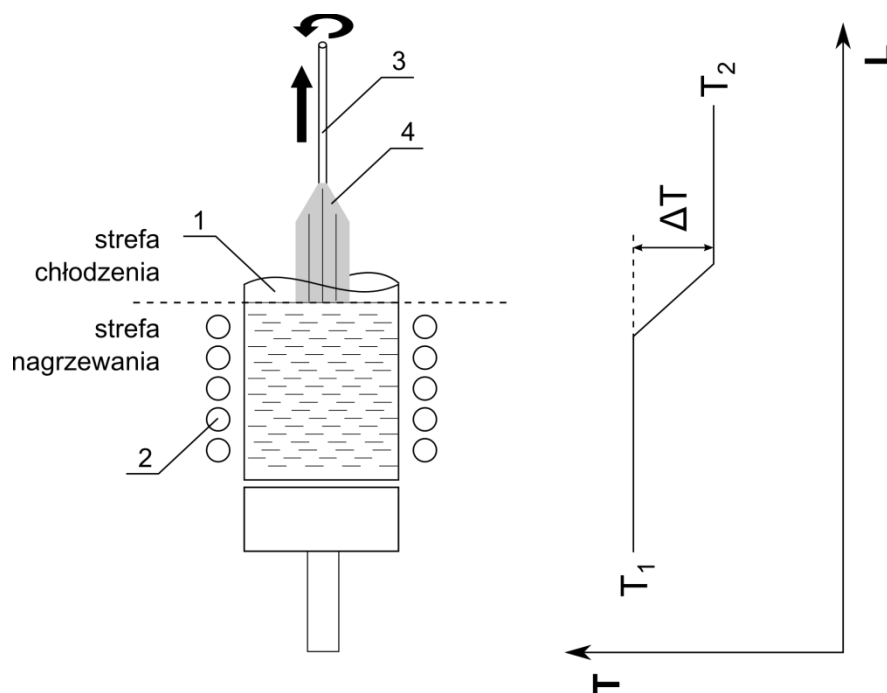


Rys. 2. Schemat układu do otrzymywania kompozytów *in situ* techniką Bridgmana: 1 – tygiel ze stożkowym zakończeniem u dołu, 2 – elementy grzejne pionowego pieca oporowego lub indukcyjnego, 3 – opuszczany uchwyt tygla, 4 – próbka kompozytu *in situ*, T – temperatura, L – długość układu, $T_1 < T_2$, $\Delta T = T_2 - T_1$.

2.1.4. Technika Czochralskiego

W przypadku techniki Czochralskiego (rys. 3) pierwszy i drugi etap przebiega analogicznie do techniki Bridgmana z tą różnicą, że stopienia wsadu dokonują się w tyglu /1/ z płaskim zakończeniem u dołu w strefie temperatury T_1 , wyższej od temperatury topnienia składników. Stożkowe zakończenie tygla nie jest wymagane ze względu na odmienny przebieg procesu krystalizacji. W przeciwieństwie do techniki Bridgmana, w przypadku techniki Czochralskiego strefa chłodzenia znajduje się powyżej strefy nagrzewania. Po przeprowadzonym procesie homogenizacji pręt /3/ z zamocowaną na jego końcu zarodzią opuszcza się aż do zetknięcia zarodzi z powierzchnią roztworu-roztopu. W kolejnym etapie następuje proces wyciągania zarodzi ponad powierzchnię roztworu-roztopu z prędkością v za pomocą pręta /3/. Pręt /3/, oprócz ruchu posuwistego z prędkością v , może wykonywać dodatkowo ruch obrotowy wokół własnej osi z prędkością obrotową v_r . Konstrukcja urządzenia powinna umożliwiać stworzenie odpowiednich warunków do tego, aby temperatura zarodzi była

niższa od temperatury stopionego wsadu. W takiej sytuacji możliwe jest ciągnięcie próbki z fazy ciekłej, gdyż masa stopiona osadza się na zarodku i krystalizuje podczas wyciągania jej ponad powierzchnię cieczy. W ten sposób w obrębie strefy temperatury T_2 , niższej od temperatury krystalizacji roztworu-roztopu, krystalizuje kompozyt eutektyczny [4] [77].



Rys. 3. Schemat układu do otrzymywania kompozytów *in situ* techniką Czochralskiego: 1 – tygiel z płaskim zakończeniem u dołu, 2 – elementy grzejne pionowego pieca oporowego lub indukcyjnego, 3 – pręt z zamocowaną zarodnią, 4 – próbka kompozytu *in situ*, T – temperatura, L – długość układu, $T_1 > T_2$, $\Delta T = T_1 - T_2$.

2.2. Kompozyty eutektyczne typu metal-półprzewodnik

Szczególną klasę kompozytów *in situ* stanowią eutektyki będące połączeniem fazy metalicznej o wysokiej przewodności z fazą półprzewodnikową. Kompozyty typu metal-półprzewodnik, zwane powszechnie kompozytami *M-S* (ang. *Metal-Semiconductor*), charakteryzuje szereg interesujących właściwości fizycznych. Poza takimi, jak duży wzrost oporu elektrycznego w polu magnetycznym czy efekty termoelektryczne, kompozyty tego typu odznaczają się również interesującymi właściwościami optycznymi czy właściwościami emisji polowej.

2.2.1. Efekt Halla i magnetoopór

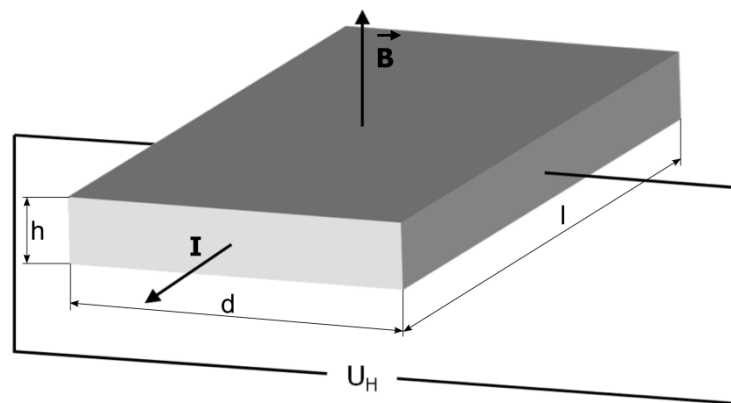
Rys. 4 przedstawia klasyczny schemat układu do badania efektu Halla. Przez prostopadłościenną próbkę półprzewodnika umieszczoną w polu magnetycznym o indukcji \mathbf{B} przepływa prąd elektryczny o natężeniu I . Na poruszające się z prędkością \mathbf{V} elektrony o ładunku $-e$ działająca siła Lorentza:

$$\vec{F}_L = -e(\vec{V} \times \vec{B}), \quad (3)$$

powoduje zakrzywienie toru ruchu nośników ładunku elektrycznego w kierunku ich działania, powodując tym samym wzrost oporu elektrycznego badanej próbki. Jest on jednak niewielki, gdyż w warunkach równowagi siła poprzecznego pola elektrycznego:

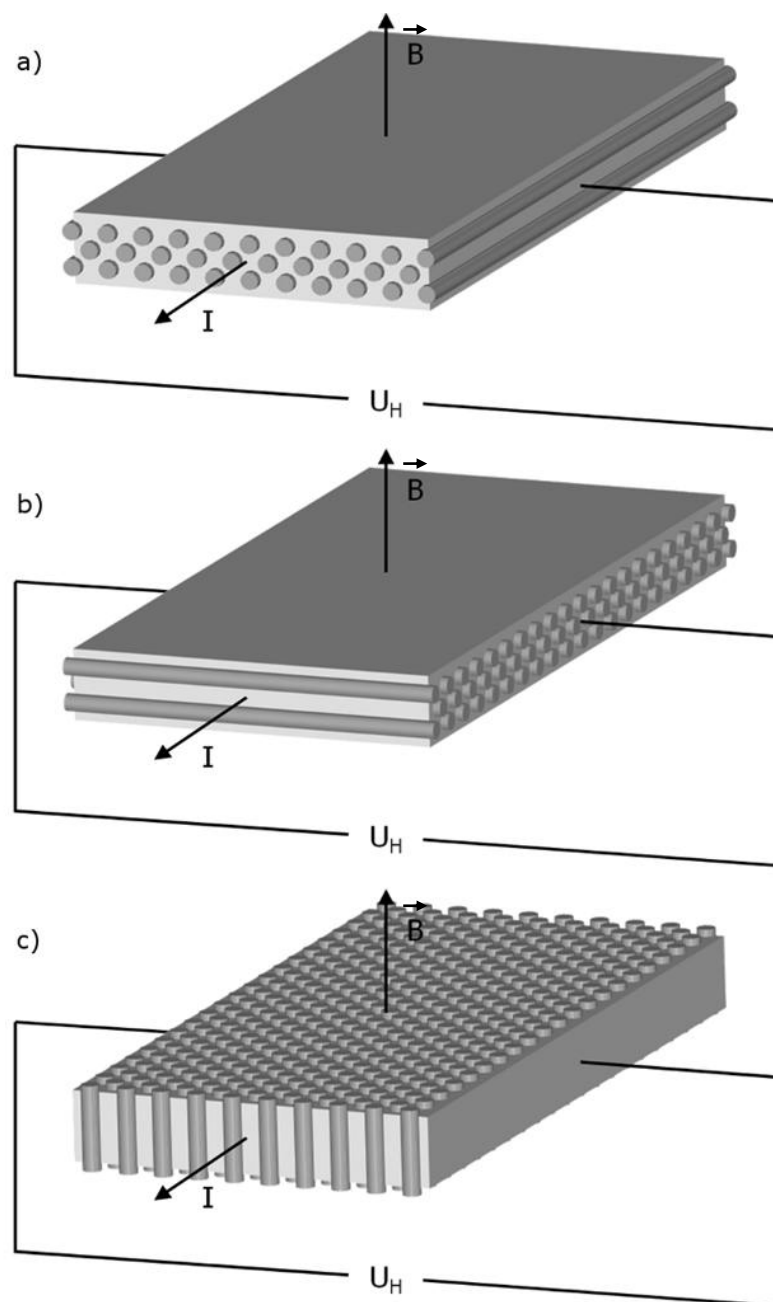
$$\vec{F}_E = -e\vec{E}_H \quad (4)$$

równoważy siłę Lorentza od pola magnetycznego ($\vec{F}_L = \vec{F}_E$).



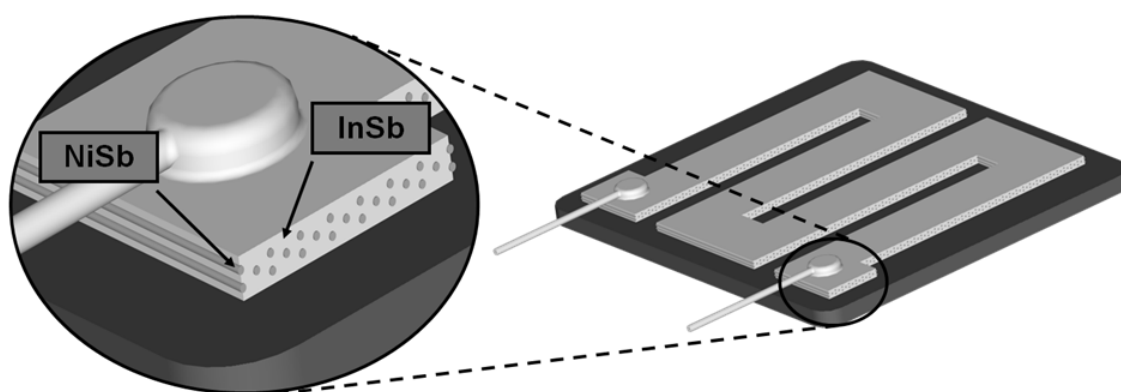
Rys. 4. Schemat układu do badania efektu Halla półprzewodnikowej próbki prostopadłościennnej.

Wprowadzenie do badanej próbki fazy metalicznej w postaci włókien o niskiej rezystywności (rys. 5a) powoduje zmniejszenie napięcia Halla, a tym samym zwiększenie wpływu pola magnetycznego na opór elektryczny ($\vec{F}_L > \vec{F}_E$). Kompozyt tej klasy ma charakter silnie anizotropowy [78]. Istotny wpływ na badany efekt ma w tym przypadku wzajemna orientacja wektora natężenia pola magnetycznego, kierunku przepływu prądu i kierunku rozmieszczenia włókien przewodzących (rys. 5b i 5c).



Rys. 5. Sposób rozmieszczenia włókien metalicznych w osnowie półprzewodnika: a) równoległe do kierunku przepływu prądu i prostopadłe do linii sił pola magnetycznego, b) prostopadłe do kierunku przepływu prądu i linii sił pola magnetycznego, c) prostopadłe do kierunku przepływu prądu i równoległe do linii sił pola magnetycznego.

Efekt ten został wykorzystany już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku do budowy płytek polowych na bazie kompozytu eutektycznego InSb-NiSb (rys. 6) [79], otrzymanego metodą krystalizacji kierunkowej. Płytkę polową w kształcie meandra o grubości 25 μm przytwierdzona jest do nieprzewodzącego podłoża. Metaliczny antymonek niklu (NiSb) w postaci włókien o wysokiej przewodności zwiększa wpływ pola magnetycznego na rezystancję półprzewodnikowej osnowy wykonanej z antymonku indu (InSb), zwiększając tym samym jej czułość na obecność pola magnetycznego. Dla osnowy InSb wartość stosunku oporu R_B w polu magnetycznym $B = 1\text{T}$ do oporu R_0 bez pola magnetycznego wynosi $R_B/R_0 = 1,6$. Wprowadzenie do badanej osnowy włókien NiSb powoduje, iż wartość stosunku $R_B/R_0 = 18,5$ przy tej samej wartości indukcji pola magnetycznego. Z przeprowadzonych badań wynika, że wartość R_B/R_0 jest największa, gdy kierunek włókien NiSb jest prostopadły zarówno do kierunku przepływu prądu i linii sił pola magnetycznego.



Rys. 6. Płytkę polową InSb-NiSb w kształcie meandra na podłożu nieprzewodzącym.

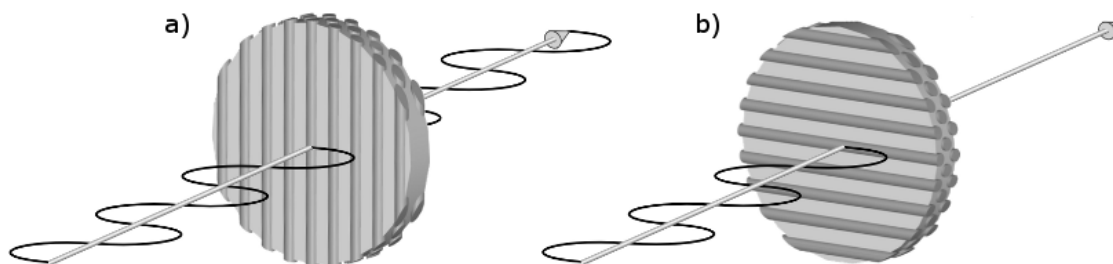
Płytki polowe InSb-NiSb wykorzystane zostały m.in. do budowy detektorów pola magnetycznego i elektrycznego, bezkontaktowych przełączników, elektrycznie i magnetycznie sterowanych rezystorów, modulatorów i mnożników małych prądów i napięć stałych, jak również do budowy urządzeń odczytujących zapis magnetyczny. Innym przykładem zastosowania płytek polowych jest bezszczotkowy silnik prądu stałego.

2.2.2. Matryca złącz Schottky'ego

Przy odpowiednim doborze faz eutektycznych kompozyty $M-S$ otrzymywane technikami krystalizacji kierunkowej mogą stanowić matrycę złącz prostujących. Jednymi z pierwszych eutektycznych kompozytów $M-S$ wykorzystanych w tym charakterze były włókniste eutektyki GaAs-VAs [80] i GaAs-Ge [81] oraz płytkowe eutektyki CdTe-GaTe [82] i SnSe-SnSe₂ [83]. Przeprowadzono również szereg badań nad układami Ge-(Me)Ge₂ oraz Si-(Me)Si₂, (gdzie Me - metal przejściowy) [84-91]. Badania dotyczyły takich kompozytów jak Si-CrSi₂ [84], Si-NbSi₂, Si-TaSi₂ [85, 91], Si-CoSi₂ [86, 90], Si-TiSi₂ [89], Si-WSi₂, Si-ZrSi₂, [91]. Z przeprowadzonych badań wynika, iż szczególnie godnym uwagi w tej grupie materiałów jest kompozyt Si-TaSi₂ o włóknistym typie mikrostruktury fazy metalicznej TaSi₂. W połowie lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia Ditchek z współpracownikami [92, 93] wykorzystał go do budowy fotodiod o wysokiej wydajności kwantowej.

2.2.3. Właściwości optyczne

Kompozyt Si-TaSi₂ zbudowany jest w taki sposób, że metaliczne włókna fazy TaSi₂ wbudowane są dyskretnie w osnowę krzemu. W przypadku kompozytów tej klasy metaliczne włókna grają rolę elektrycznych dipoli, rozmieszczonych równolegle w osnowie o dużo mniejszej przewodności. Kompozyt taki umieszczony w polu elektromagnetycznym pochłania energię tego pola. Stopień absorpcji zależy od wzajemnej orientacji metalicznych włókien i składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej. Jeżeli podczas transmisji fali przez płytkę kompozytu płaszczyzna rozchodzenia się składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej jest prostopadła do osi metalicznych włókien (rys. 7a), fala ta przechodzi przez taki kompozyt bez zmiany amplitudy. W przeciwnym przypadku, gdy płaszczyzna ta jest równoległa do osi włókien (rys. 7b), fala ulegnie zupełnemu wygaszeniu [79, 94]. Odpowiednio przy wzajemnych orientacjach pośrednich wektora elektrycznego fali i osi metalicznych włókien następuje częściowe wygaszenie fali elektromagnetycznej. Zjawisko to pozwala na wykorzystanie tego typu kompozytów do budowy polaryzatorów i monochromatorów.



Rys. 7. Schemat transmisji fali elektromagnetycznej przez płytkę kompozytu M-S dla dwóch skrajnych przypadków, gdy płaszczyzna rozchodzenia się składowej elektrycznej tej fali jest prostopadła (a) i równoległa (b) do kierunku włókien przewodzących [94].

Okres intensywnych badań nad właściwościami optycznymi Si-TaSi₂ przypada na drugą połowę lat dziewięćdziesiątych minionego wieku. Badania prowadzone były nad możliwością budowy na bazie tego kompozytu monochromatora twardego promieniowania rentgenowskiego [95], jak również szerokopasmowych elementów optycznych dla promieniowania synchrotronowego [96].

2.2.4. Emisja polowa

W ostatnim dziesięcioleciu badania prowadzone są głównie nad wykorzystaniem zjawiska emisji polowej w kompozycie Si-TaSi₂ [97-101]. Zjawisko to znalazło zastosowanie w wyświetlaczach budowanych w oparciu o technologie FED (Field Emission Display) i SED (Surface Emission Display) [102-104]. Prowadzone obecnie badania dotyczą budowy katody FED na bazie kompozytu Si-TaSi₂ otrzymywanego metodą krystalizacji kierunkowej. Istotną zaletą takiego rozwiązania jest prostota procesu otrzymywania Si-TaSi₂. Kompozyt wzrasta jako mieszanina eutektyczna z roztworu-roztopy krzemu i tantalu w jednym procesie krystalizacji kierunkowej, w wyniku czego powstaje materiał o ukierunkowanym, włóknistym typie mikrostruktury. Selektywne wytrawienie osnowy w płaszczyźnie poprzecznej do osi metalicznych włókien pozwala otrzymać katodę w postaci krzemowej płytki z wbudowanymi emiterami TaSi₂. Katoda FED musi odznaczać się jednak odpowiednią gęstością emiterów przypadającą na jednostkę powierzchni, a zarazem jednorodnym ich rozmieszczeniem w osnowie krzemowej. Prowadzone obecnie badania mają charakter technologiczny. Dotyczą analizy wpływu warunków procesu krystalizacji na mikrostrukturę badanego kompozytu. Kompozyt otrzymany z wykorzystaniem techniki Czochralskiego odznacza się niejednorodnym rozmieszczeniem metalicznych włókien TaSi₂ w osnowie krzemu, co według autorów może być spowodowane m.in. zjawiskiem

konwekcji w fazie ciekłej, jak również lokalnymi fluktuacjami temperatury [97, 105]. Średnia wartość średnicy włókien TaSi₂ wynosiła w tym przypadku 1.79 μm, natomiast średnia odległość między włóknami ok. 10 μm. Średnia gęstość włókien na jednostkę powierzchni równa była $9,25 \cdot 10^5 / \text{cm}^2$ [97]. Badania dowodzą jednak, iż przeprowadzenie dodatkowo topienia strefowego próbek otrzymanych wstępnie techniką Czochralskiego pozwoliło uzyskać bardziej jednorodny charakter rozmieszczenia włókien TaSi₂ w krzemowej osnowie. W tym przypadku gęstość powierzchniowa włókien TaSi₂ była równa $5 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$ [98]. Najnowsze badania pokazują natomiast, iż zastosowanie techniki Bridgmana pozwala otrzymać kompozyt Si-TaSi₂ o jednorodnym rozmieszczeniu włókien TaSi₂ w jednym procesie. Otrzymany w ten sposób kompozyt odznacza się dodatkowo znacznie lepszymi parametrami geometrycznymi mikrostruktury. Autorzy tych badań pokazali, iż dla prędkości opuszczania $v = 0,1 \text{ mm/min}$ i wartości gradientu temperatury na froncie krystalizacji $G_L = 210 \text{ K/cm}$ średnia wartość średnicy włókien TaSi₂ wynosi 1.37 μm, średnia odległość między tymi włóknami 3,83 μm, natomiast gęstość powierzchniowa włókien równa jest $3 \cdot 10^6 / \text{cm}^2$ [106-108].

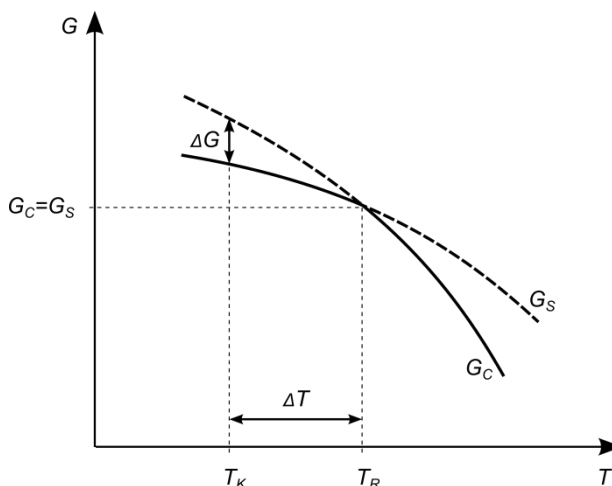
3. KRYSTALIZACJA KIERUNKOWA KOMPOZYTÓW *IN SITU*

3.1. Kinetyka procesu krystalizacji

Proces krystalizacji polega na trwałym przyłączaniu się do powierzchni kryształu atomów przechodzących z fazy ciekłej. Powierzchnia fazy stałej mająca bezpośredni kontakt z fazą ciekłą zwana jest frontem krystalizacji. Front krystalizacji postępuje w głąb fazy ciekłej, czego skutkiem jest wzrost fazy stałej kosztem ubytku fazy ciekłej. Prędkość tego postępu decyduje o prędkości krystalizacji, która wywiera z kolei zasadniczy wpływ na strukturę otrzymywanego materiału. Rozważania na temat kinetyki procesu krystalizacji należy rozpocząć od zagadnienia zmiany entalpii swobodnej, G , układu towarzyszącej przemianie fazowej, przez co możliwa staje się odpowiedź na pytanie, co stanowi siłę pędą całego procesu.

3.1.1. Przechłodzenie

Każdy układ termodynamiczny dąży do minimum entalpii swobodnej, G . Samoczynnie zachodzić mogą tylko te procesy, które związane są z jej zmniejszeniem. Im wyższą entalpią swobodną odznacza się dana faza w określonych warunkach, tym jest ona mniej stabilna i jeżeli tylko jest to możliwe, ulega przemianie w fazę o niższej energii swobodnej. Zatem aby zapoczątkować proces krystalizacji, niezbędne jest stworzenie warunków, w których faza stała będzie miała niższą entalpię swobodną niż faza ciekła. To z kolei wymaga, aby temperatura frontu krystalizacji, T_K (rys. 8), była



Rys. 8. Zależność energii swobodnej układu od temperatury dla fazy ciekłej, G_C , i fazy stałej, G_S .

niższa od równowagowej temperatury krystalizacji, T_R , w której to wartości entalpii swobodnej obu faz są sobie równe ($G_C = G_S$). Różnica między równowagową temperaturą krystalizacji, T_R , a rzeczywistą temperaturą frontu krystalizacji, T_K , zwana jest przechłodzeniem, ΔT . Przechłodzenie jest zatem siłą pędą procesy krystalizacji, gdyż generuje różnicę wartości entalpii swobodnej, ΔG , między fazą ciekłą i stałą.

3.1.2. Entropia topnienia

Zmianę entalpii swobodnej, ΔG , podczas procesu krystalizacji można wyrazić za pomocą zmiany entalpii, ΔH_T , i zmiany entropii, ΔS_T , które towarzyszą procesowi topnienia:

$$\Delta G = \Delta H_T - T_K \Delta S_T, \quad (5)$$

gdzie:

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T C_P dT, \quad (6)$$

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_P dT}{T}, \quad (7)$$

przy czym: C_p – ciepło właściwe. Zmiana entalpii topnienia, ΔH_T , wyraża sumaryczną zmianę energii wewnętrznej i zewnętrznej układu podczas procesu. Z kolei zmiana entropii topnienia, ΔS_T , reprezentuje wzrost stopnia nieuporządkowania układu przy przejściu od regularnego ułożenia atomów w sieci krystalicznej fazy stałej do nieregularnej struktury atomowej fazy ciekłej. Przy założeniu, że $\Delta G = 0$ dla $T_K = T_R$ (rys. 8), zmianę entropii topnienia można wyrazić jako:

$$\Delta S_T = \frac{\Delta H_T}{T_R}, \quad (8)$$

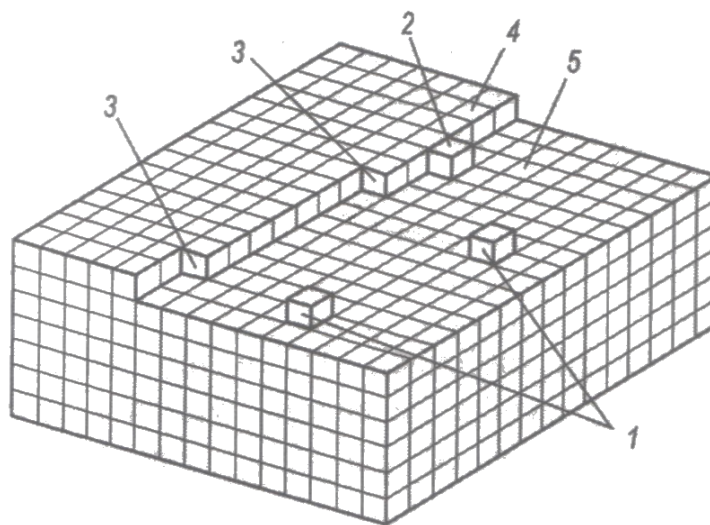
co pozwala zapisać zmianę entalpii swobodnej układu w formie:

$$\Delta G = \Delta S_T \Delta T. \quad (9)$$

Aby jednak odnieść to zagadnienie do prędkości, z jaką atomy przyłączane są do powierzchni kryształu, niezbędna jest informacja o budowie frontu krystalizacji w skali atomowej.

3.1.3. Topografia frontu krystalizacji

Atom znajdujący się w obrębie frontu krystalizacji może posiadać określoną liczbę wiązań (z zakresu od 0 do 6) z najbliższymi atomami. Zależna jest ona od położenia atomu i określana jest mianem liczby koordynacyjnej, L_K . Jest to innymi słowy liczba sąsiadów bezpośrednio otaczających rozpatrywany atom. Na schemacie (rys. 9) naniesiono wartości liczb koordynacyjnych (z zakresu od 1 do 5) atomów zajmujących przykładowe pozycje w obszarze monowarstwy kryształu. Dla skrajnych wartości



Rys. 9. Schemat sieci krystalicznej na froncie krystalizacji z naniesionymi wartościami liczb koordynacyjnych atomów w przykładowych pozycjach, wg [67].

L_K niezamieszczonych na schemacie atom posiada 0 wiązań, gdy znajduje się w fazie ciekłej i jest nieprzyłączony do powierzchni kryształu, bądź też maksymalną liczbę 6 wiązań, gdy zajmuje pozycję wewnątrz sieci krystalicznej. Atomy przyłączone do powierzchni kryształu, tj. posiadające co najmniej jedno wiązanie, mogą zostać od niej oderwane i przejść z powrotem do fazy ciekłej na skutek fluktuacji termicznych. Decyduje o tym energia wiązania. Maksymalna energia wiązania odpowiada atomowi zajmującemu pozycję wewnątrz sieci krystalicznej, który otoczony jest sześcioma najbliższymi atomami. Określona jest ona przez zmianę entalpii topnienia, ΔH_T . Wartość energii wiązania dla atomu znajdującego się na powierzchni kryształu dana jest równaniem [109]:

$$\varepsilon = \frac{L_K}{6} \Delta H_T. \quad (10)$$

Prawdopodobieństwo oderwania atomu od powierzchni kryształu, czy też inaczej, ta część atomów, które zostaną oderwane i przejdą z powrotem do fazy ciekłej, dana jest równaniem Boltzmanna:

$$f(L_K) = \exp\left(-\frac{L_K}{6} \frac{\Delta H_T}{kT_K}\right) \quad (11)$$

Porównanie takich prawdopodobieństw dla odpowiednich wartości liczby koordynacyjnej, L_K , daje informacje o topografii frontu krystalizacji. Na przykład gładki w skali atomowej front krystalizacji to taki, na którego powierzchni pozostała niewielka liczba atomów o $L_K = 1$ i znacznie większa liczba atomów o $L_K = 5$. Zatem wartość stosunku prawdopodobieństw:

$$\frac{f(1)}{f(5)} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{6} \frac{\Delta H_T}{kT_K}\right)}{\exp\left(-\frac{5}{6} \frac{\Delta H_T}{kT_K}\right)} = \exp\left(\frac{2}{3} \frac{\Delta H_T}{kT_K}\right) \quad (12)$$

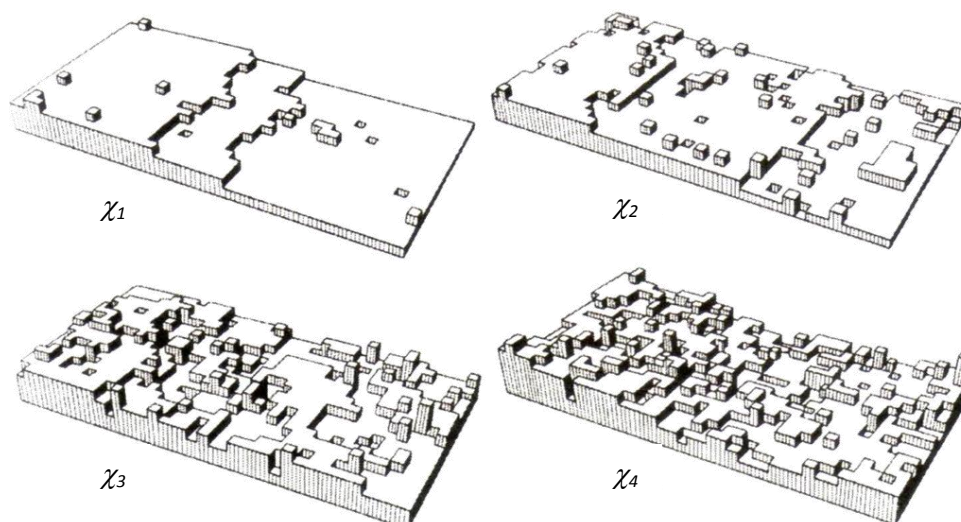
będzie relatywnie duża. Oznacza to, że im mniejsza jest ta wartość, tym bardziej szorstki w skali atomowej jest front krystalizacji. W takim przypadku na powierzchni frontu pozostaje niewielka liczba atomów o $L_K = 5$ przy znacznej liczbie atomów o $L_K = 1$. Zastosowanie zależności (5) przy założeniu, że $T_K \approx T_R$ (rys. 8), pozwala zapisać zależność (11) w postaci:

$$\frac{f(1)}{f(5)} = \exp\left(\frac{2}{3} \frac{\Delta S_T}{k}\right). \quad (13)$$

Wartość powyższego stosunku jest zatem zależna od czynnika:

$$\frac{\Delta S_T}{k} = \chi \quad (14)$$

zwanego współczynnikiem entropowym [109]. Schemat topografii frontu krystalizacji dla różnych wartości współczynnika entropowego, χ , przedstawiono na rys. 10.



Rys. 10. Schemat topografii frontu krystalizacji w obszarze kilku warstw atomowych dla $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3 > \chi_4$, wg [109].

3.1.4. Kryształy ścienne i nieścienne

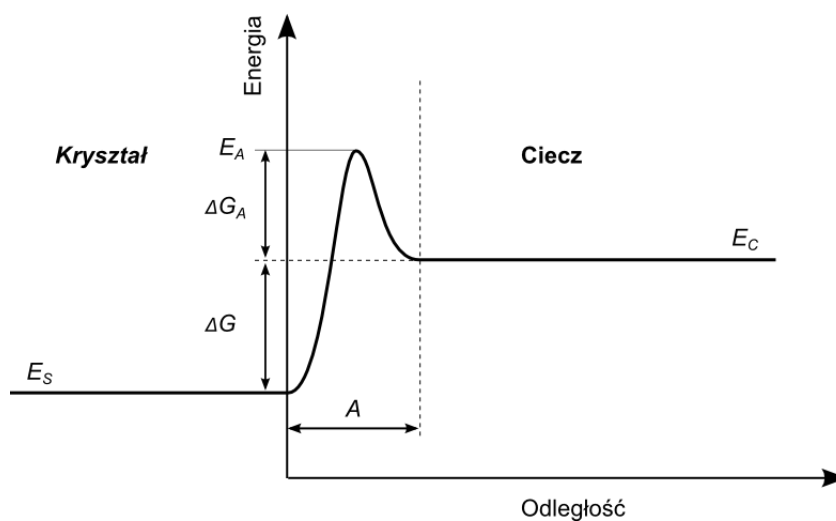
Topografia frontu krystalizacji jest istotnym zagadnieniem ze względu na fakt, iż determinuje ona sposób wzrostu kryształu. Wzrost może być zasadniczo ciągły, jeśli atomy przyłączane są do frontu w dowolne pozycje, bądź też lateralny (boczny), jeśli atomy przyłączają się do frontu krystalizacji tylko poprzecznie, tj. do bocznych części uskoków i występów na froncie (rys. 10). Pierwszy przypadek dotyczy atomowoszorstkowego frontu krystalizacji i wzrost następuje wtedy o wiele szybciej. Prędkość wzrostu lateralnego jest znacznie mniejsza ze względu na występowanie mniejszej liczby centrów przyłączenia. Wzrost ten odbywa się w sposób warstwowy. Atomy o liczbie $L_K = 3$ (rys. 9), wypełniają kolejne rzędy na froncie krystalizacji. Wzrost nowego rzędu atomów zostaje zapoczątkowany przez atom o liczbie $L_K = 2$. Proces ten prowadzi do wypełnienia całej warstwy atomowej. Uzyskuje się w ten sposób atomowo gładki (bez stopni) front krystalizacji. Wzrost nowej warstwy atomowej wymaga pojawienia się na powierzchni tzw. zarodków dwuwymiarowych, czyli grup atomów o liczbach $L_K = 3$ i wyższych. Stąd ten typ wzrostu nazywany jest często wzrostem przy zarodkowaniu dwuwymiarowym.

Topografia frontu krystalizacji ma swoje odzwierciedlenie w zewnętrznym kształcie kryształów. Kryształy krystalizujące z atomowogładkim frontem krystalizacji ograniczone są płaskimi powierzchniami zewnętrznymi, dlatego też kryształy te określa

się mianem kryształów ścianowych. Wykazują one tendencje do formowania ścian względem określonych, uprzywilejowanych płaszczyzn krystalograficznych. Ściany te, z punktu widzenia krystalograficznego opisu, mogą być typu *F* (ang. *Flat Faces*), *S* (ang. *Stepped Faces*) lub *K* (ang. *Kinked Faces*). Odpowiednio kryształy krystalizujące z atomowoszorstkim frontem krystalizacji nazywane są kryształami nieścianowymi. W ich budowie zewnętrznej nie obserwuje się dobrze wykształconych ścian. Charakteryzują się powierzchniami zakrzywionymi.

3.1.5. Prędkość wzrostu

Znalezienie zależności między prędkością wzrostu, V , a przechłodzeniem, ΔT , w przypadku wzrostu ciągłego możliwe jest dzięki zastosowaniu modelu zaproponowanego w pracy [109]. W modelu tym zakłada się, że przyłączenie atomu do powierzchni kryształu (adsorpcja) jest procesem podobnym do klasycznego przeskoku dyfuzyjnego w cieczy. Średnia energia atomów w fazie stałej i ciekłej jest równa odpowiednio E_S i E_C (rys. 11). Minimalna energia niezbędna do przejścia atomu



Rys. 11. Zmiana energii w obrębie frontu krystalizacji.

z cieczy do kryształu, czyli energia stanu aktywnego, wynosi E_A . Atomy w fazie ciekłej, które osiągną energię E_A , pokonują barierę energetyczną:

$$\Delta G_A = E_A - E_C, \quad (15)$$

zwaną energią aktywacji i przechodzą do kryształu. Prędkość postępu frontu krystalizacji oparta na procesie adsorpcji jest wprost proporcjonalna do odległości

przeskoku atomu, A , częstości drgań atomowych, ω , oraz prawdopodobieństwa przeskoku atomu z fazy ciekłej w kierunku frontu krystalizacji:

$$V_{ads} = A\omega \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT_K}\right). \quad (16)$$

Jednak przy wyznaczaniu prędkości krystalizacji pod uwagę należy brać również proces przeciwny, czyli desorpcję, polegającą na przejściu atomu oderwanego od powierzchni kryształu z powrotem do fazy ciekłej. Jest to możliwe, jeżeli nadmiar energii atomu w kryształcie jest większy bądź równy barierze energetycznej $\Delta G + \Delta G_A$ (rys. 11). Prawdopodobieństwo zajścia zjawiska desorpcji jest mniejsze, jeśli na froncie krystalizacji występuje przechłodzenie. Zwiększa ono bowiem barierę energetyczną, gdyż, jak wynika z zależności (8), $\Delta G \sim \Delta T$. W takim przypadku prędkość procesu desorpcji określa następująca zależność:

$$V_{des} = A\omega \exp\left(-\frac{\Delta G_A + \Delta G}{kT_K}\right). \quad (17)$$

Analiza prędkości adsorpcji, V_{ads} , i prędkości desorpcji, V_{des} , prowadzi do trzech możliwych przypadków. Jeśli $V_{ads} > V_{des}$, wtedy wypadkowa prędkość krystalizacji $V > 0$ i następuje wzrost fazy stałej. Jeśli $V_{ads} = V_{des}$, wtedy wypadkowa prędkość krystalizacji $V = 0$, co oznacza, że objętość fazy stałej i ciekłej nie ulega zmianie. Spełnione są warunki równowagi. Jeśli natomiast $V_{ads} < V_{des}$, wtedy wypadkowa prędkość krystalizacji $V < 0$ i następuje proces topnienia fazy stałej. Zatem prędkość procesu krystalizacji, V , przy założeniu, że $V_{ads} > V_{des}$, równa jest różnicy prędkości procesu adsorpcji, V_{ads} , i procesu desorpcji, V_{des} :

$$V = A\omega \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT_K}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{kT_K}\right)\right] = A\omega \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT_K}\right)\right]. \quad (18)$$

Elementarna teoria dyfuzji definiuje częstość drgań atomowych, ω , za pomocą współczynnika dyfuzji, D , oraz odległości przeskoku atomu, A :

$$\omega = \frac{D}{A^2}. \quad (19)$$

Zakładając, że $A \approx a$, gdzie a jest parametrem sieciowym, prędkość procesu krystalizacji można zapisać, jako:

$$V = \frac{D}{a} \left[1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{kT_K} \right) \right]. \quad (20)$$

Z zależności (8) i (9) wynika, że dla $\Delta T \rightarrow 0$:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_T \Delta T}{T_R}. \quad (21)$$

Dlatego dokonanie aproksymacji:

$$1 - \exp(-x) \cong x, \quad (22)$$

przy założeniu, że $x \rightarrow 0$, pozwala zredukować równanie (20) do postaci:

$$V \cong \frac{D}{a} \frac{\Delta H_T}{kT_R^2} \Delta T, \quad (23)$$

gdzie:

$$\frac{D}{a} \frac{\Delta H_T}{kT_R^2} = w \quad (24)$$

określa się mianem współczynnika wzrostu ciągłego. Można zatem stwierdzić, że prędkość krystalizacji w przypadku wzrostu ciągłego jest wprost proporcjonalna do przechłodzenia, jakie występuje na froncie krystalizacji:

$$V \cong w \Delta T. \quad (25)$$

W przypadku wzrostu przy zarodkowaniu dwuwymiarowym krystalizacja zachodzi wolniej ze względu na występowanie mniejszej liczby centrów przyłączenia. Należy jednak zaznaczyć, iż sama prędkość przyłączania atomów cieczy do boków zarodka (pozycji energetycznie najkorzystniejszych) i wypełniania kolejnych warstw atomowych jest stosunkowo duża. Jak pokazano w pracy [109], o prędkości krystalizacji decyduje w zasadzie prędkość powstawania zarodków na powierzchni zupełnie zapełnionej już warstwy atomowej.

3.2. Eutektyki

3.2.1. Czynniki determinujące rodzaj eutektyki

Podstawy teorii wzrostu regularnych eutektyk płytkowych i włóknistych stworzyli w latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia Jackson i Hunt [110]. Autorzy dowodzą, że spośród szerokiej gamy czynników decydujących o charakterze i morfologii faz eutektycznych wyróżnić można: entropię topnienia faz eutektycznych, udział objętościowy danej fazy eutektycznej, jak również prędkość wzrostu i gradient temperatury.

Zasadnicze znaczenie ma w tej kwestii entropia topnienia faz budujących eutektykę. Ma ona bowiem wpływ na wartość współczynnika entropowego, χ , który, determinuje topografię frontu krystalizacji danej fazy, a zarazem jej kształt zewnętrzny. Podczas procesu krystalizacji kierunkowej eutektyki następuje sprzężony wzrost faz różniących się wartością χ , co ma swoje odzwierciedlenie w mikrostrukturze otrzymywanej eutektyki.

Podczas sprzężonego wzrostu faz eutektycznych spośród różnych wariantów mikrostruktury kształtuje się ten typ, który zapewnia minimalną energię granic międzyfazowych. Energia ta jest proporcjonalna do powierzchni i napięcia powierzchniowego granic międzyfazowych. Stąd tak duże znaczenie ma w tym przypadku również udział objętościowy faz eutektycznych.

Opisane kryteria można traktować jako pierwsze przybliżenie, pozwalające przewidzieć typ mikrostruktury, jednak liczne badania dotyczące krystalizacji kierunkowej układów eutektycznych dowodzą, iż znaczący wpływ na morfologię ma prędkość wzrostu i gradient temperatury w cieczy na froncie krystalizacji. W takim przypadku określenie wpływu prędkości wzrostu na mikrostrukturę wymaga prowadzenia krystalizacji przy stałej wartości gradientu temperatury na froncie krystalizacji, z kolei wpływ gradientu temperatury na morfologię eutektyki bada się przy stałej prędkości wzrostu.

3.2.2. Klasyfikacja

Podziału eutektyk dokonuje się w oparciu o kryterium uwzględniające topografię frontu krystalizacji eutektyki w skali atomowej. Podział ten ukazuje wpływ entropii

topnienia faz eutektycznych na geometrię mikrostruktury eutektyki. Klasyfikacja ta, stworzona przez Hunta i Jacksona [110], rozróżnia eutektyki:

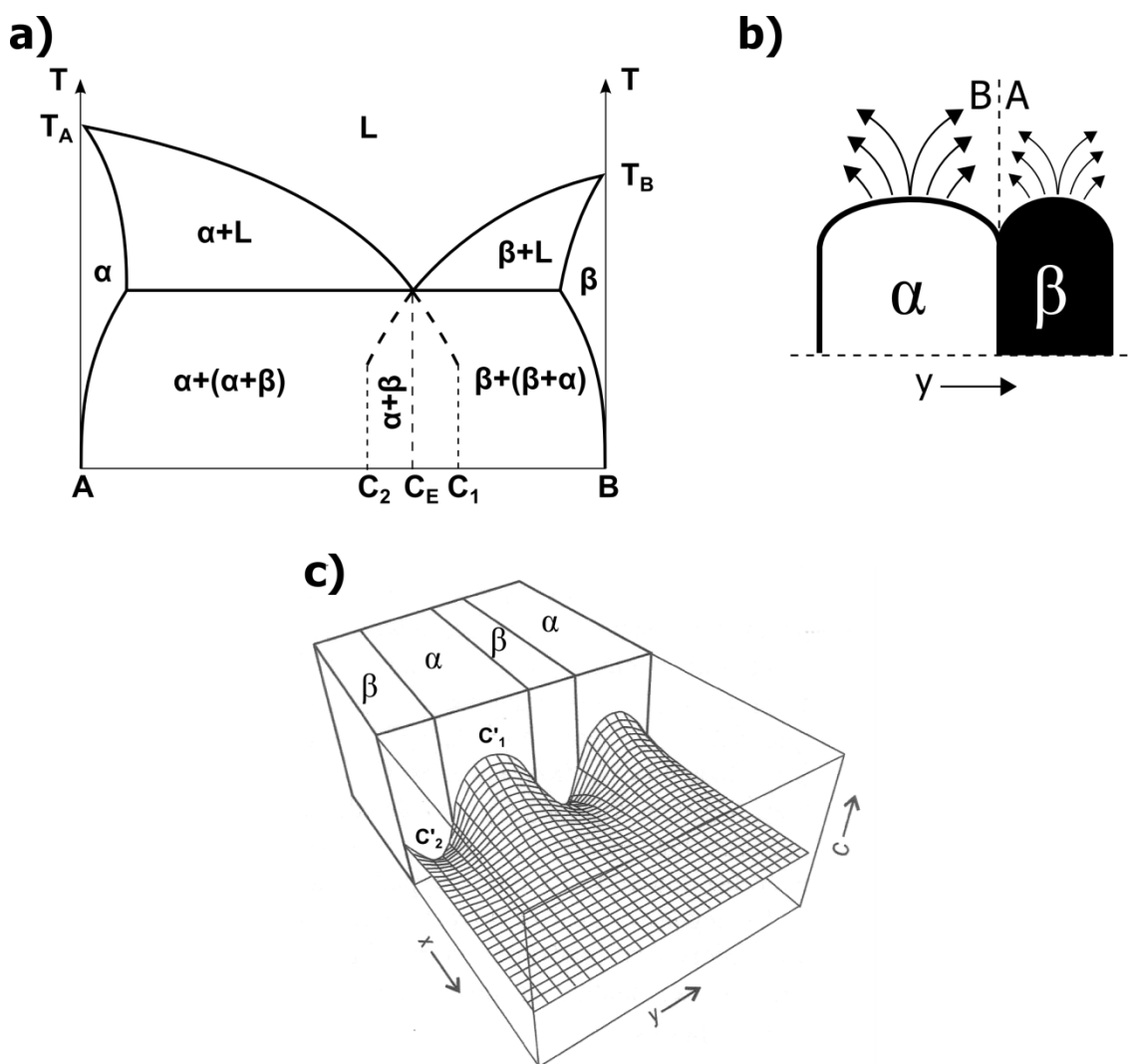
- nieścianowo-nieścianowe (ang. *nonfaced-nonfaced*), w przypadku których obie fazy eutektyczne występują w postaci kryształów nieścianowych, czyli kryształów o stosunkowo niskiej wartości współczynnika entropowego, χ . Sprężony wzrost tych faz prowadzi do powstania regularnej mikrostruktury eutektycznej, płytkowej bądź włóknistej;
- ścianowo-nieścianowe (ang. *faced-nonfaced*), w których jedna z faz ma postać kryształów ścianowych, czyli kryształów o relatywnie wysokiej wartości współczynnika χ , druga natomiast kryształów nieścianowych, czyli takich które charakteryzuje niska wartość χ . Krystalizacja eutektyk tego typu prowadzi do powstania regularnej bądź nieregularnej mikrostruktury, co uwarunkowane jest mechanizmem wzrostu fazy ścianowej – efektami anizotropii i błędami wzrostu [66];
- ścianowo-ścianowe (ang. *faced-faced*), w przypadku których obie fazy występują pod postacią kryształów ścianowych, co oznacza, że obie fazy charakteryzuje stosunkowo wysoka wartość χ . Mikrostruktura tej eutektyki ma zawsze charakter nieregularny.

3.2.3. Kinetika sprężonego wzrostu faz eutektycznych

Kinetika procesu krystalizacji kierunkowej eutektyk wymaga osobnego omówienia ze względu na fakt, iż w procesie tym z jednego roztworu-roztopu składników następuje jednoczesny, równoległy wzrost faz eutektycznych różniących się wartością entropii topnienia. Proces ten nie może być rozpatrywany jako typowy wzrost poszczególnych faz z osobna, gdyż istnienie sprężonego frontu krystalizacji generuje wzajemne oddziaływania między fazami eutektycznymi podczas procesu wzrostu. Kinetika tego procesu omówiona zostanie na przykładzie regularnej eutektyki płytkowej ze względu na możliwość zastosowania prostego modelu.

Podczas wzrostu pojedynczej fazy α (rys. 12a), dla której wartość równowagowego współczynnika rozdziału jest mniejsza od jedności ($k_0 < 1$), front krystalizacji odrzuca atomy składnika B . Odpowiednio front krystalizacji fazy β (dla której $k_0 > 1$) odrzuca atomy składnika A . W obu przypadkach odrzucane atomy dyfundują w głąb fazy

ciekłej, w efekcie czego powstają w niej pola stężeń składników. Wskutek różnic stężeń składników w obszarach cieczy, odpowiednio przed płytkami faz α i β , zachodzi dyfuzja składnika w kierunku bocznym, tj. równoległe do sprzężonego frontu krystalizacji (rys. 12b). W efekcie stężenie składnika w fazie ciekłej na froncie krystalizacji zmienia się okresowo. Jego maksymalna wartość przed płytką fazy α wynosi $C_1' < C_1$, przed płytką β natomiast $C_2' < C_2$ (rys. 12a i 12c). Choć skład poszczególnych faz eutektycznych jest różny, to jednak średni skład eutektyki jest taki sam jak skład fazy ciekłej C_E [110].



Rys. 12. Schematy: a) układ równowagi fazowej z brakiem rozpuszczalności w stanie stałym z eutektyką; b) drogi dyfuzji składników przed frontem krystalizacji; c) pola stężeń składników w fazie ciekłej przed frontem krystalizacji podczas sprzężonego wzrostu faz eutektycznych, wg [67].

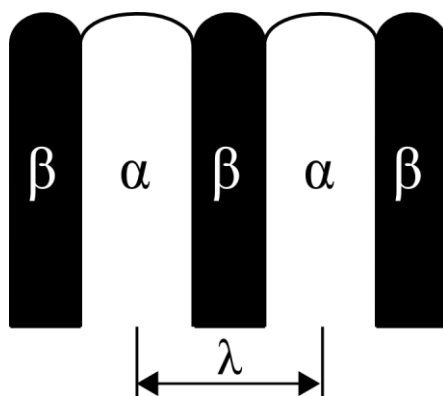
Sposób przebiegu sprzężonego wzrostu faz eutektycznych zależy od dwóch równoległe zachodzących procesów, tj. formowania się granicy międzyfazowej α / β

w wyniku jednoczesnego wzrostu obu faz eutektycznych oraz dyfuzji składnika w kierunku bocznym równoległe do frontu krystalizacji, która spowodowana jest koncentracją atomów składnika odrzuconych przez front krystalizacji danej fazy.

Podobna interpretacja dotyczy wzrostu eutektyk innego typu z uwzględnieniem innej geometrii faz.

3.2.4. Parametr geometryczny λ

Droga dyfuzji składnika w fazie ciekłej w kierunku bocznym względem frontu krystalizacji powinna mieć taką długość, aby strumienie atomów składnika B , transportowanych przed płytką fazy α oraz atomów składnika A przed płytką fazy β , doprowadziły do stężenia umożliwiającego jednoczesny wzrost obu faz. Długość ta równa jest sumie grubości płytek eutektycznych i określana jest mianem parametru geometrycznego λ . Sposób pomiaru parametru λ przedstawiony został na rys. 13. Im mniejsza jest wartość odległości λ , tym większa jest dyspersja eutektyki, definiowana jako liczba elementów danej fazy eutektycznej przypadająca na jednostkę powierzchni lub objętości. Można zatem stwierdzić, że parametr λ określa geometrię mikrostruktury eutektyk zorientowanych, stąd celowe jest poznanie czynników, które go determinują.



Rys. 13. Sposób pomiaru parametru λ eutektyk zorientowanych.

Parametr λ jest ważnym parametrem decydującym o właściwościach kompozytów eutektycznych *in situ*. Liczne prace badawcze dowodzą, iż rozmiar mikrostruktury eutektyk może być kontrolowany przez prędkość wyciągania, v . Wyższe prędkości v pozwalają uzyskać mniejsze rozmiary elementów faz i mniejsze odległości między elementami tej samej fazy eutektycznej. Należy przy tym zaznaczyć, że rozmiary elementów mikrostruktury mogą być inne dla różnych eutektyk otrzymywanych przy

zastosowaniu tej samej prędkości v . Wynika to z teorii Jacksona-Hunta (ang. *J-H theory*) [110]. Teoria *J-H* rozwijana i udoskonalana była wielokrotnie przez różnych autorów [111-116]. Weryfikacje różnych aspektów tej teorii prowadzone są do dziś, jednak jej fundament stanowi rozwiązanie problemu dyfuzji dla stanu stacjonarnego. Wiąże ono prędkość wzrostu, V , parametr λ oraz przechłodzenie, ΔT . Z teorii *J-H* wynika, że dla regularnych eutektyk włóknistych i płytkowych iloczyny $\lambda^2 V$ jak również $\Delta T V^{1/2}$ przyjmują wartości stałe. Zatem wpływ na wartość parametru λ wywiera zarówno prędkość wzrostu, jak i przechłodzenie na froncie krystalizacji.

Pod koniec lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku Elder i in. zaproponowali model wzrostu eutektyk rozpatrywany w kategoriach energii swobodnej Helmholtza [117, 118].

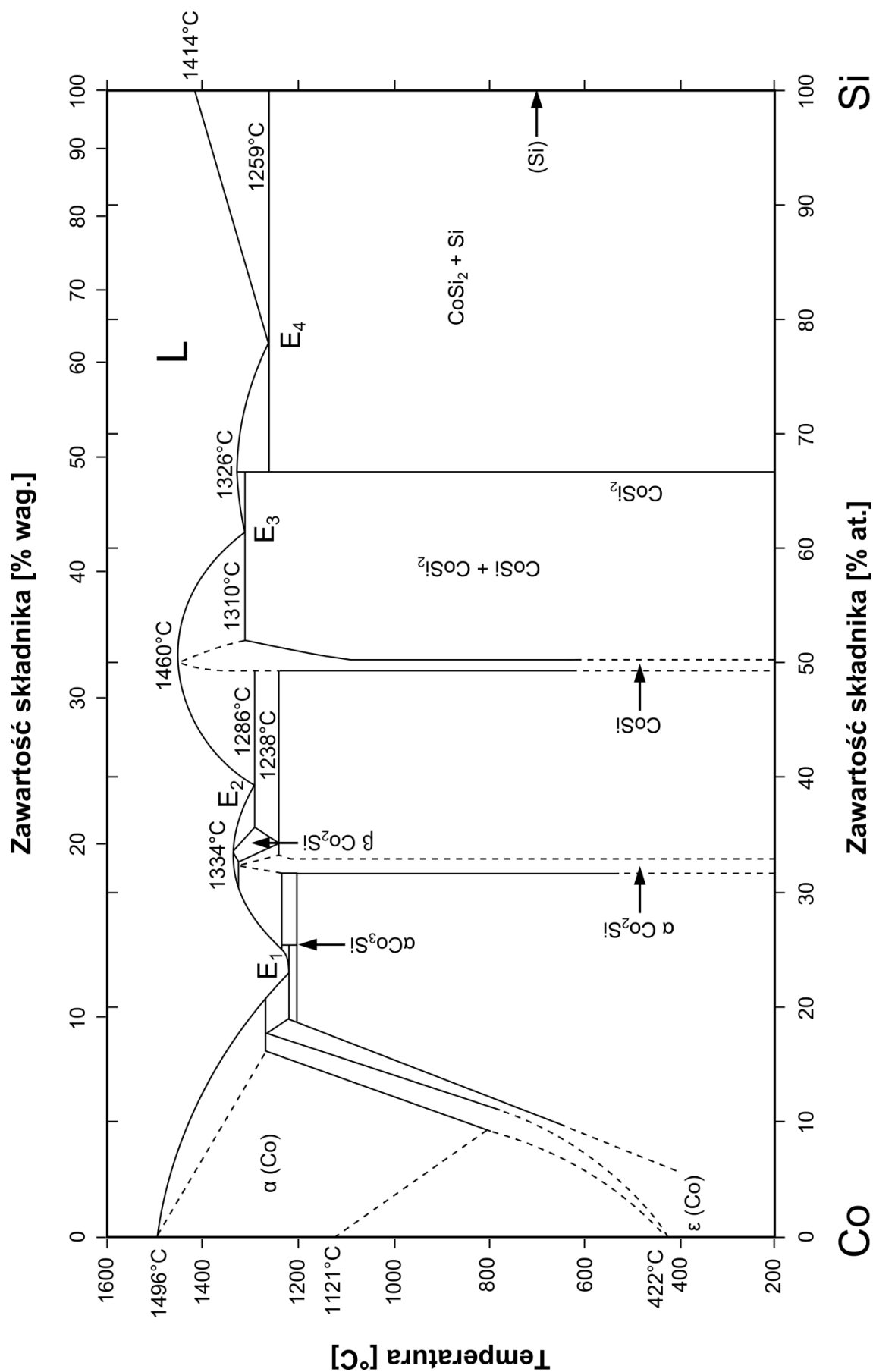
4. KOMPOZYT EUTEKTYCZNY CoSi₂-Si

4.1. Charakterystyka układu równowagi fazowej Co-Si

Badania nad równowagami fazowymi w układzie kobalt-krzem rozpoczęto już w XIX wieku, jednak pierwszego usystematyzowania uzyskanych wyników badań dokonano dopiero w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia [119, 120].

W układzie równowagi fazowej Co-Si (rys. 14), poza fazą ciekłą, *L*, występują fazy bogate w kobalt takie jak roztwory stałe graniczne krzemu w kobalcie (α Co) o strukturze A1 oraz (ϵ Co) o strukturze A3, tetragonalna faza α Co₃Si, stabilna w zakresie temperatur od 1193°C do 1214°C, faza Co₂Si, która krystalizuje w dwóch odmianach – niskotemperaturowej rombowej fazie α Co₂Si, stabilnej poniżej temperatury 1320°C oraz wysokotemperaturowej fazie β Co₂Si o nieznanej strukturze, stabilnej w zakresie temperatur od 1238°C, do 1334°C. Faza pośrednia CoSi, która krystalizuje w układzie regularnym, jest stabilna do temperatury 1460°C, w której ulega topieniu kongruentnemu. W układzie Co-Si występuje również bogata w krzem faza CoSi₂, krystalizująca w układzie regularnym, która jest stabilna do temperatury 1326°C, w której topi się kongruentnie oraz roztwór stały graniczny kobaltu w krzemie (Si) o nieznaczej rozpuszczalności kobaltu w stanie stałym. Wszystkie reakcje zachodzące w układzie Co-Si zestawiono w tabeli 1.

W układzie Co-Si występują cztery punkty eutektyczne oznaczone na diagramie odpowiednio symbolami E_1 , E_2 , E_3 i E_4 (rys. 13). W punkcie E_1 przy temperaturze 1204°C zachodzi reakcja eutektyczna: $L \leftrightarrow (\epsilon\text{Co}) + \alpha\text{Co}_3\text{Si}$, w wyniku której krystalizuje eutektyka (ϵ Co)- α Co₃Si o składzie chemicznym odpowiednio 23,1% at. Si i 76,9% at. Co. W punkcie E_2 w temperaturze 1286°C zachodzi reakcja eutektyczna: $L \leftrightarrow \beta\text{Co}_2\text{Si} + \text{CoSi}$. W punkcie tym krystalizuje eutektyka β Co₂Si-CoSi o składzie chemicznym odpowiednio 39,7% at. Si i 60,3% at. Co. Eutektyka CoSi-CoSi₂ o składzie chemicznym odpowiednio 61,8% at. Si i 38,2% at. Co krystalizuje w punkcie E_3 w wyniku reakcji: $L \leftrightarrow \text{CoSi} + \text{CoSi}_2$, która zachodzi w temperaturze 1310°C. Krystalizacja eutektyki o największej zawartości Si zachodzi w punkcie E_4 . W wyniku reakcji eutektycznej: $L \leftrightarrow \text{CoSi}_2 + (\text{Si})$ w temperaturze 1259°C krystalizuje eutektyka



Rys. 14. Diagram fazowy Co-Si [119].

CoSi₂-Si o składzie chemicznym odpowiednio 77,5% at. Si i 22,5% at. Co. W tym przypadku część krzemu wchodzi w reakcję chemiczną z kobaltem, w wyniku czego powstaje metaliczna faza CoSi₂. Pozostała część krystalizuje jako półprzewodnikowa faza eutektyki CoSi₂-Si.

Tabela 1. Reakcje w układzie fazowym Co-Si [119].

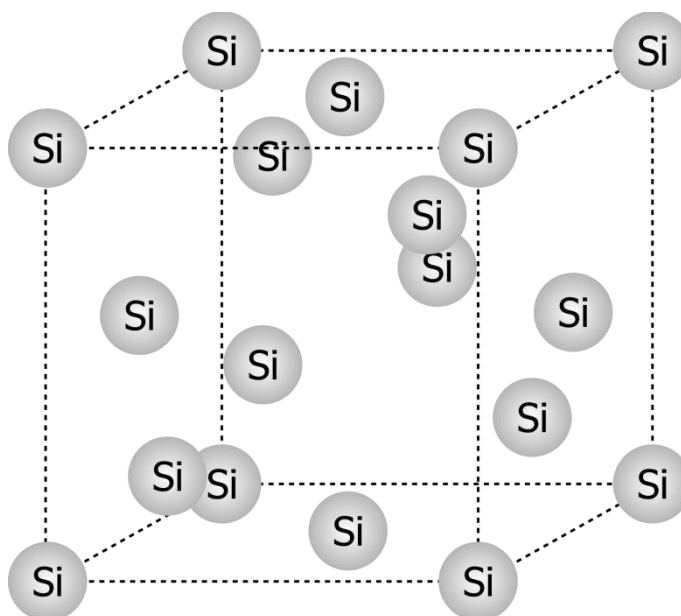
Reakcja	Skład chemiczny poszczególnych faz [% at. Si]			Temperatura [°C]	Typ reakcji
$L \leftrightarrow \text{CoSi}$		50		1460	Kongruentny
$L \leftrightarrow \beta\text{Co}_2\text{Si}$		33,3		1334	Kongruentny
$L \leftrightarrow \text{CoSi}_2$		66,7		1326	Kongruentny
$L + \beta\text{Co}_2\text{Si} \leftrightarrow \alpha\text{Co}_2\text{Si}$	~31	~32,6	~33	~1320	Perytektyczny
$L \leftrightarrow \text{CoSi} + \text{CoSi}_2$	61,8	~52	66,7	1310	Eutektyczny
$L \leftrightarrow \beta\text{Co}_2\text{Si} + \text{CoSi}$	39,7	35,8	~49	1286	Eutektyczny
$L \leftrightarrow \text{CoSi}_2 + (\text{Si})$	77,5	66,7	~100	1259	Eutektyczny
$(\alpha\text{Co}) + L \leftrightarrow (\varepsilon\text{Co})$	16,5	21,4	17,6	1250	Perytektyczny
$\beta\text{Co}_2\text{Si} \leftrightarrow \alpha\text{Co}_2\text{Si} + \text{CoSi}$	35,1	~34	49	1238	Eutektoidalny
$L + \alpha\text{Co}_2\text{Si} \leftrightarrow \alpha\text{Co}_3\text{Si}$	24,4	~32,6	25	1214	Perytektyczny
$L \leftrightarrow (\varepsilon\text{Co}) + \alpha\text{Co}_3\text{Si}$	23,1	18,4	25	1204	Eutektyczny
$\alpha\text{Co}_3\text{Si} \leftrightarrow (\varepsilon\text{Co}) + \alpha\text{Co}_2\text{Si}$	25	18,1	~32,6	1193	Eutektoidalny

4.2. Charakterystyka krystalograficzna faz eutektycznych

4.2.1. Krzem

Si krystalizuje w układzie regularnym, w strukturze $A4$ (typ diamentu) o grupie punktowej czterdziestoośmiościanu i grupie przestrzennej $Fd3m$. Komórka elementarna zawiera 8 atomów krzemu. Schemat komórki elementarnej Si przedstawiono na rys. 15. Współrzędne atomów w komórce elementarnej wynoszą:

$$0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \cup; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \cup.$$



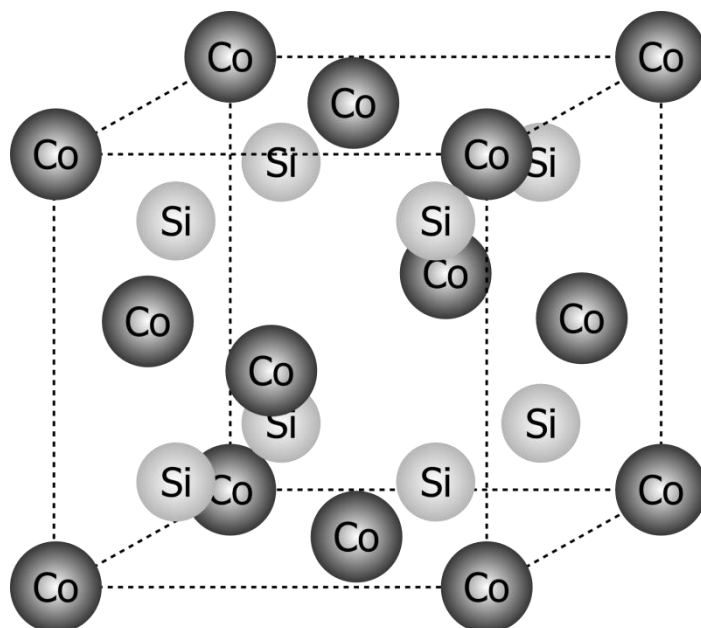
Rys. 15. Schemat komórki elementarnej Si.

Liczba koordynacyjna Si = 4. Wielościanem koordynacyjnym jest tetraedr. Parametr sieciowy krzemu wynosi 5,4309 Å [121, 122].

4.2.2. Dwukrzemek kobaltu

CoSi_2 , podobnie jak Si, krystalizuje w układzie regularnym o grupie punktowej czterdziestoośmiościanu, jednak w strukturze $C1$ (typ fluorytu) o grupie przestrzennej $Fm3m$. Komórka elementarna zawiera 4 atomy kobaltu oraz 8 atomów krzemu. Schemat komórki elementarnej CoSi_2 przedstawiono na rys. 16. Współrzędne atomów dla tej struktury wynoszą odpowiednio:

$$\text{Co: } 0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \cup; \quad \text{Si: } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \cup; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \cup.$$



Rys. 16. Schemat komórki elementarnej CoSi_2 .

Każdy z atomów kobaltu otoczony jest ośmioma atomami krzemu w odległości $a(3/4)^{1/2}$, natomiast każdy atom krzemu czterema atomami kobaltu w odległości $a(3/4)^{1/2}$ i sześcioma w odległości $a/2$. Krzem rozmieszczony jest w lukach tetraedrycznych. Liczby koordynacyjne wynoszą odpowiednio dla Co = 8 i dla Si = 4. Wielościannem koordynacyjnym dla atomów krzemu jest czworościan, a dla kobaltu sześcian. Parametr sieciowy CoSi_2 wynosi $5,3640\text{\AA}$ [123].

4.3. Analiza stanu wiedzy na temat kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si

Przegląd literatury dostarcza niewielu informacji na temat kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si otrzymywanego metodą krystalizacji kierunkowej *in situ*. Próby otrzymania i charakterystyki mikrostruktury kompozytu CoSi_2 -Si podjęli w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia Ditchek i in. [86, 90]. Kompozyt otrzymywany był metodą krystalizacji kierunkowej w postaci cienkich warstw eutektycznych. Wzrost cienkich warstw CoSi_2 -Si prowadzony był techniką rekrytalizacji laserowej na utlenionych podłożach krzemowych. Cienkie warstwy przygotowywane były początkowo poprzez osadzanie Co przy pomocy wiązki elektronowej na polikrystalicznym podłożu Si osadzonym przy użyciu chemicznego naparowywania

próżniowego. Eksperyment pokazał jednak, iż skład chemiczny cienkich warstw może być kontrolowany znacznie bardziej dokładnie poprzez zastosowanie wiązki elektronowej do jednoczesnego osadzania zarówno Si jak i Co. Grubość tak przygotowanych cienkich warstw wahała się w granicach 0,08-0,5 μm , a zawartość zanieczyszczeń, jak wynika z przeprowadzonej spektroskopii elektronów Augera (ang. *Auger Electron Spectroscopy*), nie przekraczała 0,1% at. Rekrytalizacja prowadzona była przy użyciu jonowego lasera argonowego. Szerokość strefy topnienia mieściła się w przedziale 10÷50 μm i zależna była od gęstości mocy, grubości warstwy podłoża oraz zastosowanej prędkości przesuwu strefy topnienia. W pracy badano wpływ prędkości przesuwu strefy topnienia na mikrostrukturę cienkich warstw eutektycznych $\text{CoSi}_2\text{-Si}$. Zastosowany przedział prędkości mieścił się w granicach 2-280 mm/s. Autorzy badań pokazali, że przy zastosowaniu prędkości wzrostu nie większych niż 25 mm/s otrzymane cienkie warstwy eutektyczne $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ wykazują regularny płytkowy typ mikrostruktury. Wyznaczona wartość parametru λ dla maksymalnej prędkości wzrostu wynosi 20 nm.

W literaturze brak jest natomiast danych na temat otrzymywania eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ technikami Bridgmana i Czochralskiego. Techniki te z powodzeniem stosowano do otrzymywania tej samej klasy kompozytu Si-TaSi_2 , który znalazł szereg zastosowań w mikro- i optoelektronice. Kompozyt $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymywany technikami Bridgmana i Czochralskiego może być równie interesującym materiałem dla mikroelektroniki. Jak wynika z układu fazowego Co-Si (rys. 14), w odniesieniu do kompozytu Si-TaSi_2 , kompozyt $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ odznacza się znacznie większym udziałem objętościowym fazy metalicznej. CoSi_2 zalicza się do wąskiej grupy krzemków wykorzystywanych w roli złącz metalicznych w zaawansowanych technologiach krzemowych, m.in. ze względu na wysoki stopień dopasowania sieciowego do podłoża krzemowych [42]. Ponadto zbliżona charakterystyka krystalograficzna faz Si oraz CoSi_2 pozwala wnioskować o wysokiej stabilności termodynamicznej faz kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymywanego metodą *in situ*. Badania nad potencjalnymi zastosowaniami kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymywanego technikami Bridgmana i Czochralskiego wymagają jednak wcześniejszego ustalenia podstawowych parametrów technologicznych pozwalających otrzymać kompozyt o zorientowanym typie mikrostruktury. Niezbędna jest również identyfikacja typu mikrostruktury tak otrzymanego kompozytu. Celowe w tym względzie jest zatem poznanie wpływu zastosowanej prędkości wzrostu na mikrostrukturę kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

5. TEZA PRACY

Liczne prace badawcze dowodzą, iż zastosowanie metody krystalizacji kierunkowej do otrzymywania eutektyk pozwala otrzymać kompozyt *in situ* o zorientowanym typie mikrostruktury w jednym procesie wzrostu. Rozmiar mikrostruktury eutektyk zorientowanych może być kontrolowany w tym przypadku przez prędkość wyciągania, v . Wyższa prędkość v pozwala uzyskać mniejsze wymiary elementów mikrostruktury i mniejsze odległości między elementami tej samej fazy. Rozmiar mikrostruktury może być jednak inny dla różnych eutektyk otrzymywanych przy zastosowaniu tej samej prędkości v . Stąd prowadząc badania nad nowymi nieznanymi typami eutektyk, niezbędne jest określenie prędkości wyciągania, v , pozwalających otrzymać eutektykę o ukierunkowanym typie mikrostruktury. Badania takie wymagają prowadzenia procesów wzrostu przy stałej wartości gradientu temperatury na froncie krystalizacji, który również wywiera znaczący wpływ na charakter morfologii otrzymywanej eutektyki.

Przegląd literatury pokazuje, iż krystalizacja kierunkowa eutektyk realizowana jest najczęściej z wykorzystaniem technik Bridgmana i Czochralskiego. Techniki te stosowane były z powodzeniem do otrzymywania różnych kompozytów eutektycznych, które znalazły szereg praktycznych zastosowań. W literaturze nie znaleziono natomiast danych na temat otrzymania kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ tymi technikami.

Przeprowadzona analiza literatury pozwoliła sformułować następującą tezę:

Możliwe jest otrzymanie kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury metodą krystalizacji kierunkowej *in situ*, z zastosowaniem technik Bridgmana i Czochralskiego.

6. CELE BADAWCZE

Aby udowodnić postawioną tezę, w pracy podjęto badania, których celem było:

- 1. Otrzymanie kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o jednorodnym zorientowanym typie mikrostruktury technikami Bridgmana i Czochralskiego.**
- 2. Identyfikacja porównawcza typu mikrostruktury kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymanego technikami Bridgmana i Czochralskiego.**
- 3. Ustalenie, dla danej wartości gradientu temperatury, zakresu prędkości opuszczania tygla, v , podczas krystalizacji techniką Bridgmana, umożliwiających otrzymanie kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury.**
- 4. Określenie wartości parametru geometrycznego λ w funkcji zastosowanej prędkości v dla próbek o zorientowanym typie mikrostruktury.**
- 5. Wyznaczenie temperaturowej zależności rezystywności kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.**

7. KRYSTALIZACJA KIERUNKOWA KOMPOZYTU CoSi₂-Si

7.1. Technologia otrzymywania

Proces krystalizacji kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si prowadzony był z wykorzystaniem technik Bridgmana i Czochralskiego. W obu przypadkach składnikami użytymi w tym procesie były substancje proste w postaci kobaltu (Co) oraz krzemu (Si).

7.1.1. Przygotowanie substratów

Wszystkie próbki kompozytu CoSi₂-Si, wykorzystane do badań w niniejszej pracy, otrzymano na bazie spektralnie czystego kobaltu występującego w postaci granulatu firmy Aldrich oraz, poddanego granulacji, monokrystalicznego krzemu o czystości 99,9999%, otrzymanego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Zgodnie z podwójnym diagramem fazowym Co-Si, CoSi₂-Si krystalizuje jako mieszanina eutektyczna w punkcie E₄ (rys. 14). Skład chemiczny, odpowiadający temu punktowi, wynosi odpowiednio 77,5% at. Si i 22,5% at. Co. W celu przygotowania wsadu, w skład którego wchodzi kobalt i krzem z zachowaniem odpowiednich proporcji masowych, powyższy skład chemiczny wyrażony w procentach atomowych przeliczono na skład wyrażony w procentach masowych za pomocą zależności [124]:

$$a = \frac{\alpha x}{\alpha x + \beta y} 100\% \text{ mas.} \quad (26)$$

oraz:

$$b = \frac{\beta y}{\alpha x + \beta y} 100\% \text{ mas.} \quad (27)$$

gdzie:

a, b – składniki odpowiednio A i B wyrażone w procentach masowych,

x, y – składniki odpowiednio A i B wyrażone w procentach atomowych,

α, β – masy atomowe odpowiednio składników A i B.

Obliczona w ten sposób zawartość składników wynosi odpowiednio 62,14% mas. Si i 37,85% mas. Co.

Podczas przygotowywania wsadów masy składników określano używając wagi laboratoryjnej RADWAG WSP 210/C/2 ($\pm 0,001$ g). Masy przygotowanych wsadów, z uwzględnieniem mas poszczególnych składników, zestawiono w tabeli 2. Wsedom nadano odpowiednie oznaczenia, ułatwiające dalszy opis procesów krystalizacji próbek.

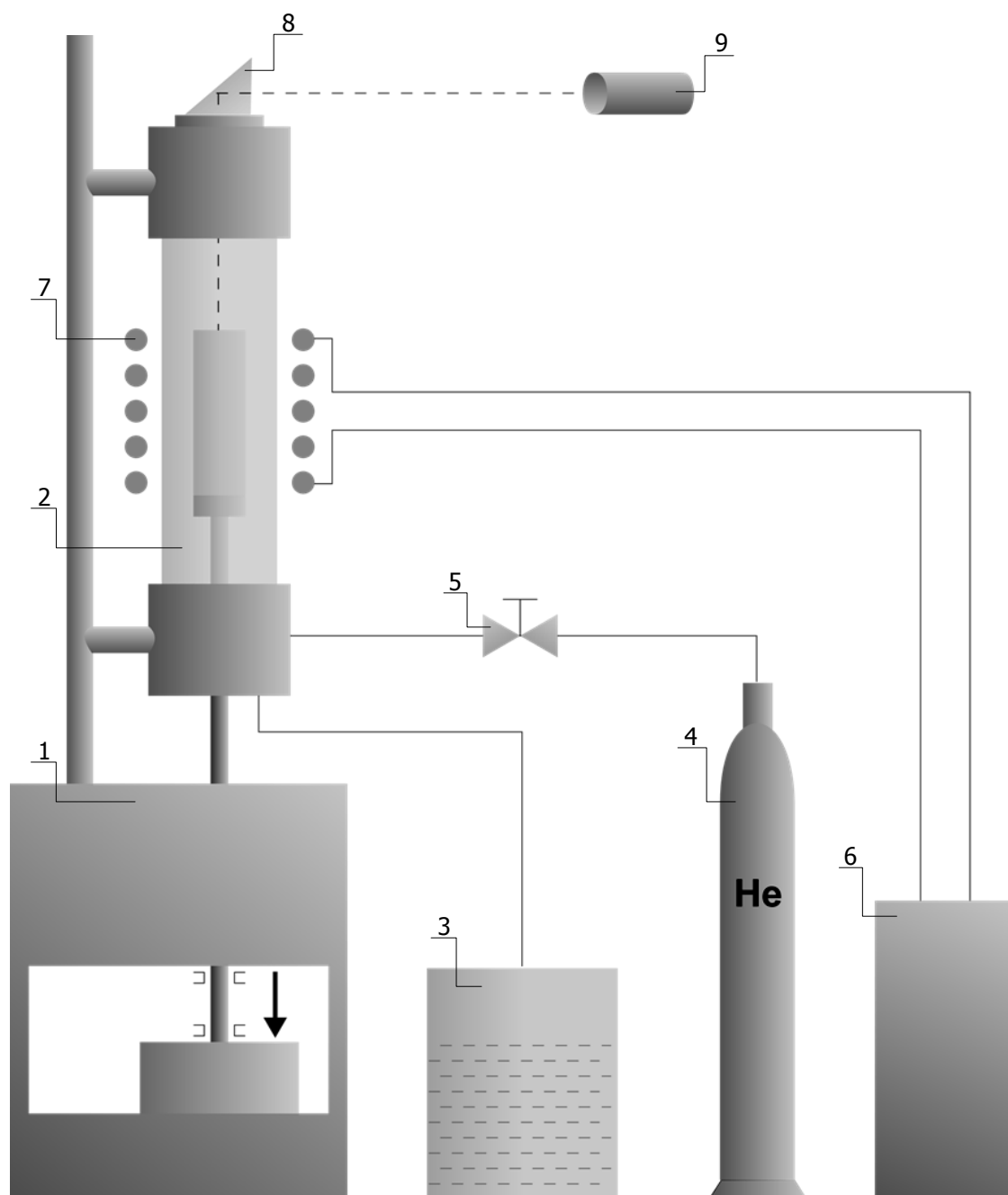
Tabela 2. Zestawienie mas wsadów przygotowanych do wytopów.

Oznaczenie wsadu	Masy składników [g]		Masa całkowita wsadu [g]
	Co	Si	
W1	7,65	12,56	20,21
W2	7,68	12,55	20,23
W3	7,55	12,33	19,88
W4	7,67	12,58	20,25
W5	7,65	12,56	20,21
W6	7,62	12,49	20,11
W7	7,63	12,52	20,15
W8	7,64	12,54	20,18
W9	7,56	12,39	19,95
W10	7,67	12,58	20,25

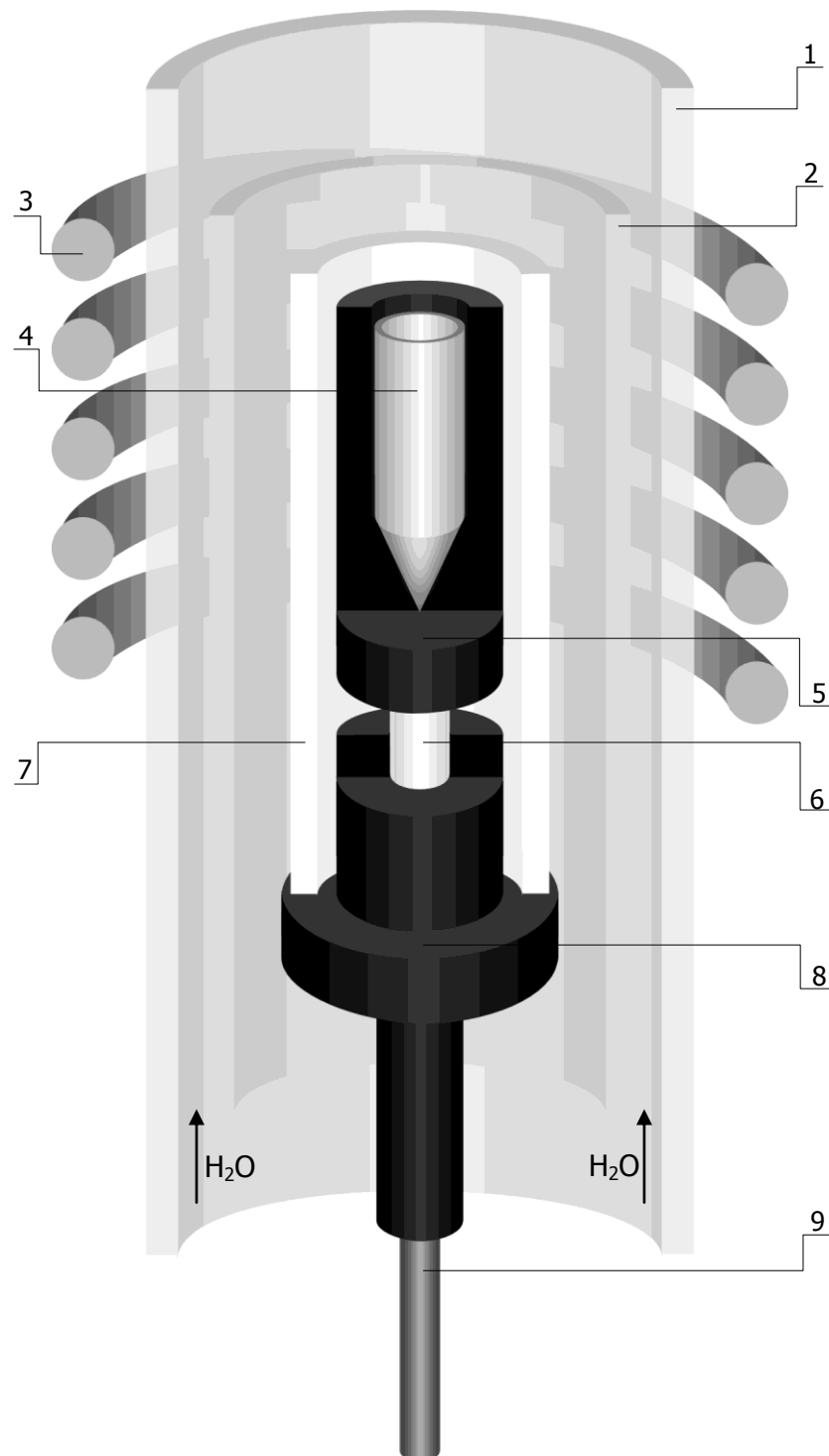
7.1.2. Opis stanowiska wzrostowego

Krystalizacja badanego kompozytu prowadzona była na stanowisku wzrostowym BCG 265, modyfikowanym w zależności od zastosowanej techniki. Schemat stanowiska, przygotowanego do krystalizacji techniką Bridgmana, przedstawiono na rys. 17. Szczegółowy schemat komory wzrostowej przedstawia natomiast rys. 18. W celu przeprowadzenia krystalizacji techniką Czochralskiego, stanowisko to modyfikowano w sposób przedstawiony na rys. 19, odpowiednio ze szczególnym uwzględnieniem komory wzrostowej na rys. 20. W obu przypadkach stosowano grzanie indukcyjne. Wszystkie procesy prowadzone były w atmosferze ochronnej helu o czystości 99,999% firmy LINDE, który wypełniał szczelnie zamknięty układ komory

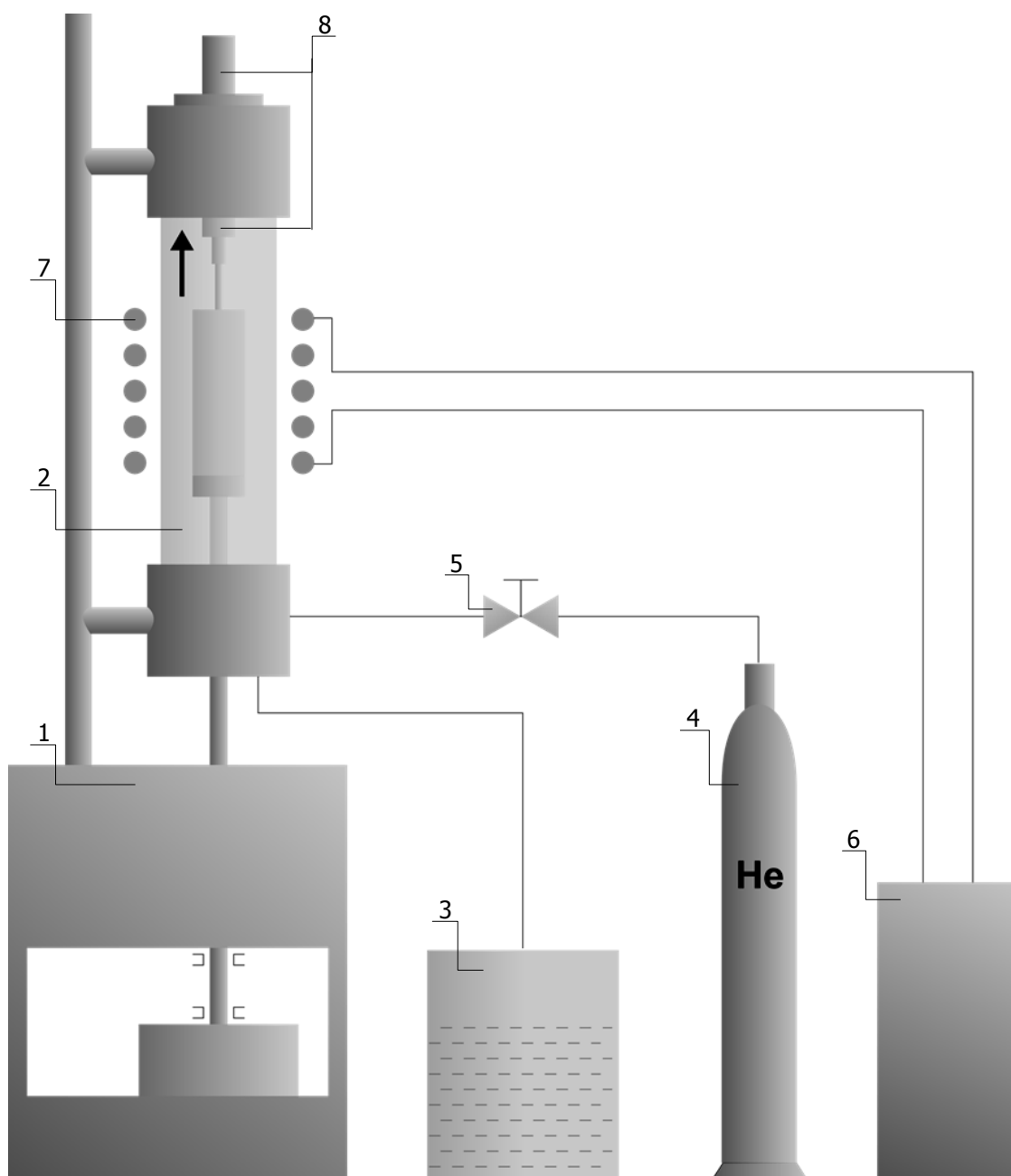
wzrostowej. Przepływ helu, wynoszący $20 \text{ cm}^3/\text{min.}$, kontrolowano przy pomocy elektronicznego przepływomierza masowego przepływu gazu ERG 1M /5/ (rys. 17 i 19). Komora chłodzona była wodą, która przepływała w trakcie procesu między układem współosiowo rozmieszczonych, jedna wewnątrz drugiej, rur kwarcowych /1/ i /2/ (rys. 18 i 20).



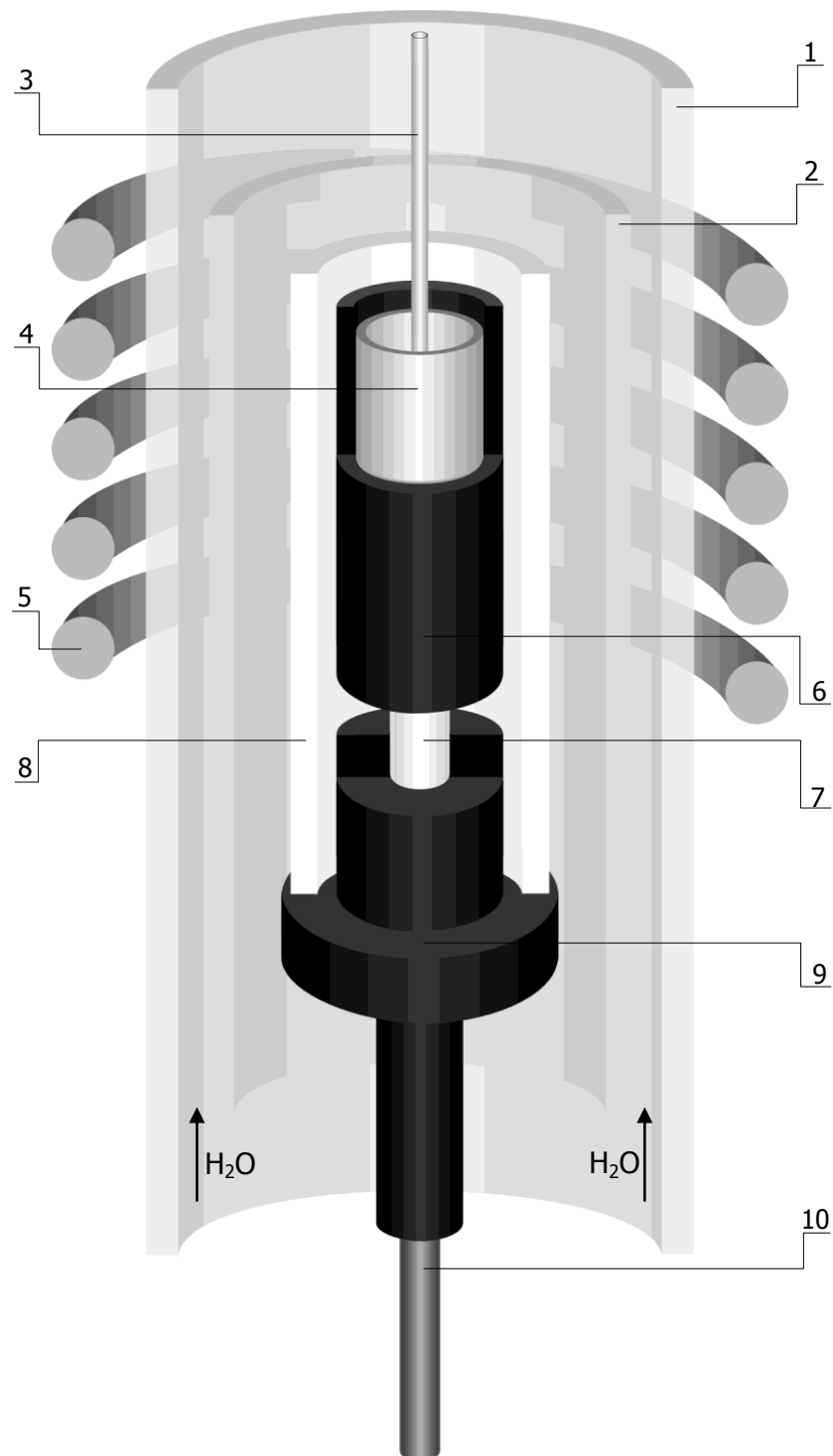
Rys. 17. Schemat stanowiska wzrostowego BCG 265 przygotowanego do krystalizacji kierunkowej techniką Bridgmana: 1 – układ sterujący, 2 – komora wzrostowa, 3 – układ chłodzący, 4 – butla z helem, 5 – elektroniczny przepływomierz masowego przepływu gazu, 6 – generator grzania indukcyjnego, 7 – cewka grzania indukcyjnego, 8 – pryzmat, 9 – pirometr optyczny. Strzałką wskazano kierunek opuszczania tygla.



Rys. 18. Schemat komory wzrostowej: 1, 2 – rura kwarcowa, 3 – cewka grzania indukcyjnego, 4 – tygiel korundowy, 5 – grafitowy uchwyt grzejny, 6 – łącznik ceramiczny, 7 – osłona ceramiczna, 8 – grafitowy element podtrzymujący, 9 – pręt wyciągający tygiel ze strefy wysokich temperatur.



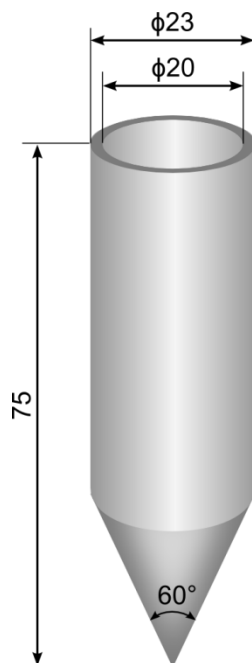
Rys. 19. Schemat stanowiska wzrostowego BCG 265 przygotowanego do krystalizacji kierunkowej techniką Czochralskiego: 1 – układ sterujący, 2 – komora wzrostowa, 3 – układ chłodzący, 4 – butla z helem, 5 – elektroniczny przepływomierz masowego przepływu gazu, 6 – generator grzania indukcyjnego, 7 – cewka grzania indukcyjnego, 8 – głowica wyciągająca pręt z ciągnionym kryształem ze strefy wysokich temperatur. Strzałką wskazano kierunek wyciągania kryształu.



Rys. 20. Schemat komory wzrostowej: 1, 2 – rura kwarcowa, 3 – pręt wyciągający kryształ, 4 – tygiel korundowy, 5 – cewka grzania indukcyjnego, 6 – grafitowy uchwyt grzeiny, 7 – łącznik ceramiczny, 8 – osłona ceramiczna, 9 – grafitowy element podtrzymujący, 10 – pręt podtrzymujący cały układ.

7.1.3. Przebieg krystalizacji prowadzonej techniką Bridgmana

Krystalizację kierunkową techniką Bridgmana prowadzono w tyglach korundowych (Al_2O_3) o stożkowym (punktowym) zakończeniu u dołu firmy ALMATH (rys. 21). Tygiel, po wypełnieniu wsadem, umieszczano w grafitowym uchwycie grzejnym /5/ wewnątrz kwarcowej komory wzrostowej (rys. 18). Komorę szczelnie



Rys. 21. Schemat tygla korundowego, o stożkowym (punktowym) zakończeniu u dołu, stosowanego podczas krystalizacji kierunkowej kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ techniką Bridgmana.

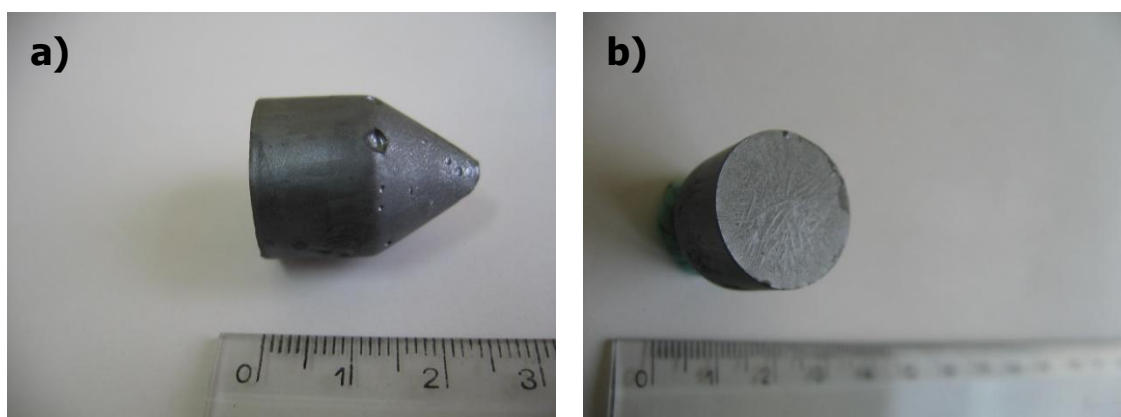
zamykano, a następnie wypełniano helem. Wsad podgrzewano do temperatury powyżej 1500°C . Pomiaru temperatury powierzchni wsadu dokonywano przy pomocy pirometru optycznego Pyrolux 1 /9/ (rys. 17) o zakresie pomiarowym $700\div 2000^\circ\text{C}$ i dokładności odczytu do 10°C . Do obserwacji powierzchni wsadu przy pomocy pirometru wykorzystano pryzmat /8/ (rys. 17), umieszczony na wzierniku górnej pokrywy komory wzrostowej. Po stopieniu wsad poddawano wygrzewaniu ujednorodniającemu. Średni czas wygrzewania w tej temperaturze wynosił 2 godziny. Po przeprowadzonym procesie homogenizacji tygiel z roztworem-roztopem opuszczano do strefy o niższej temperaturze z prędkością v .

Celem określenia prędkości v , umożliwiających otrzymanie eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury, przeprowadzono serię wytopów z prędkościami v z przedziału $0,05\div 10$ mm/min. Każdy proces krystalizacji prowadzony był

w osobnym tyglu przy zastosowaniu jednej prędkości. Wszystkie procesy prowadzone były przy stałej wartości gradientu temperatury równej ok. 170 K/cm. Wykorzystano w tym celu wsady W1-W8. Szczegółowe dane, dotyczące zastosowanych prędkości v zestawiono w tabeli 3. Fotografie przykładowego wlewka, otrzymanego powyższą techniką, przedstawia rys. 22. Parametry procesów krystalizacji zostały ustalone eksperymentalnie [125-129].

Tabela 3. Zestawienie danych dotyczących krystalizacji próbek kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ techniką Bridgmana.

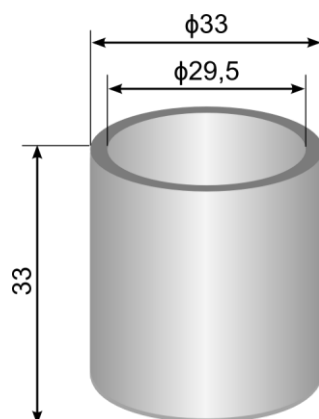
Oznaczenie wlewka	Wsad	Prędkość wyciągania, v [mm/min]
B1	W1	0,05
B2	W2	0,1
B3	W3	0,2
B4	W4	0,5
B5	W5	1
B6	W6	2
B7	W7	5
B8	W8	10



Rys. 22. Fotografie wlewka kompozytu Si-CoSi_2 otrzymanego techniką Bridgmana: a) w płaszczyźnie równoległej do osi wlewka; b) w płaszczyźnie prostopadłej do osi wlewka.

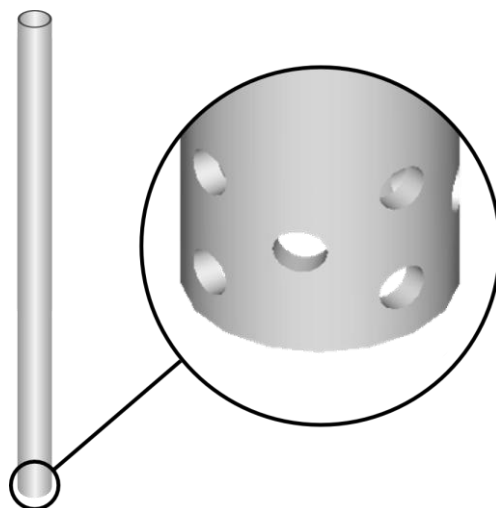
7.1.4. Przebieg krystalizacji prowadzonej techniką Czochralskiego

Krystalizacja kierunkowa techniką Czochralskiego prowadzona była w tyglach wykonanych z Al_2O_3 firmy ALMATH, posiadających płaskie zakończenie u dołu (rys. 23). Tygiel po wypełnieniu wsadem umieszczano w grafitowym uchwycie grzejnym /6/ wewnątrz komory wzrostowej, przedstawionej na rys. 20. Podobnie jak



Rys. 23. Schemat tygla korundowego, o płaskim zakończeniu u dołu, stosowanego podczas krystalizacji kierunkowej kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ techniką Czochralskiego.

w przypadku techniki Bridgmana, komorę szczelnie zamykano i wypełniano helem. Wsad podgrzewano aż do jego stopienia. Stopiony wsad poddawano homogenizacji przez wygrzewanie w czasie 2 godzin. Po ujednorodnieniu zawartości, do tygla opuszczano pręt /3/ (rys. 20), aż do jego zanurzenia w stopionym wsadzie. W procesie tym nie stosowano zarodki, jak w przypadku klasycznej techniki Czochralskiego. Pręt stanowiła korundowa rurka o długości 100 mm, średnicy zewnętrznej 4 mm i grubości ścianki 0,5 mm z wykonanymi w jej dolnej części otworami, jak to przedstawia rys. 24. Zanurzony pręt wyciągano następnie ponad powierzchnię roztopu. Prędkość wyciągania pręta mieściła się w zakresie $v = 0,1 \div 0,7$ mm/min przy prędkości obrotowej równej $v_r = 15$ obr/min. W tym przypadku manipulacji prędkością dokonywano w trakcie prowadzenia procesu. Spontaniczna zmiana prędkości wyciągania, v , była niezbędna ze względu na konieczność wykonania, charakterystycznej dla tej metody, szyjki na otrzymywanej próbce. Podczas wykonywania szyjki prędkość v była znacznie wyższa (ok. 0,7 mm/min) niż podczas pozostałych etapów krystalizacji (ok. 0,1 mm/min). Prędkości te ustalone zostały eksperymentalnie [130-132].

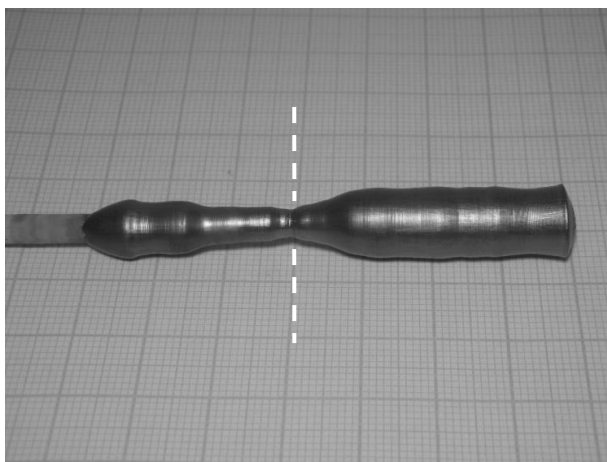


Rys. 24. Rurka korundowa stosowana do ciągnięcia kryształu podczas krystalizacji kierunkowej kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ techniką Czochralskiego.

Przy pomocy tej techniki otrzymano łącznie dwa kryształy. Wykorzystano w tym celu wsady W9 i W10 (tabela 2). Dane, dotyczące przeprowadzonych procesów, zestawiono w tabeli 4. Fotografię kryształu, otrzymanego powyższą techniką, przedstawiono na rys. 25. Celem otrzymania dwóch kryształów w tych samych warunkach było zbadanie powtarzalności prowadzonego procesu.

Tabela 4. Zestawienie danych dotyczących krystalizacji próbek kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ techniką Czochralskiego.

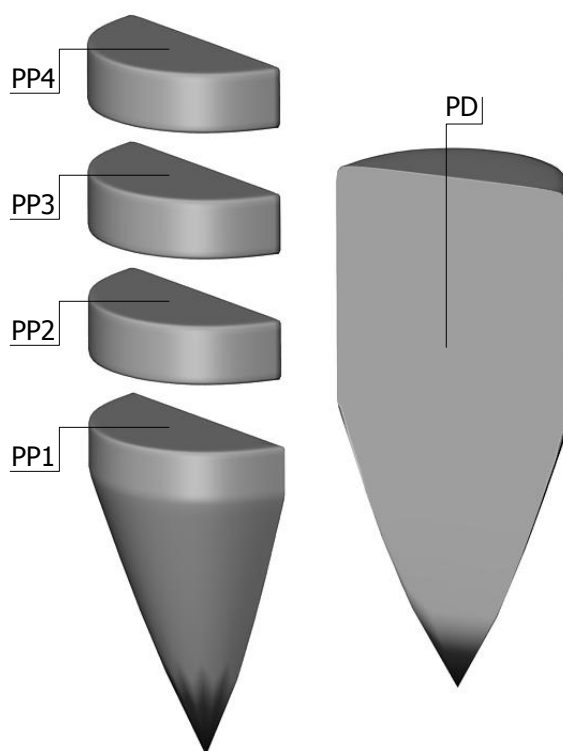
Oznaczenie kryształu	Wsad	Prędkość wyciągania, v [mm/min]	Prędkość obrotowa, v_r [obr/min]
C1	W9	0,1-0,7	15
C2	W10		



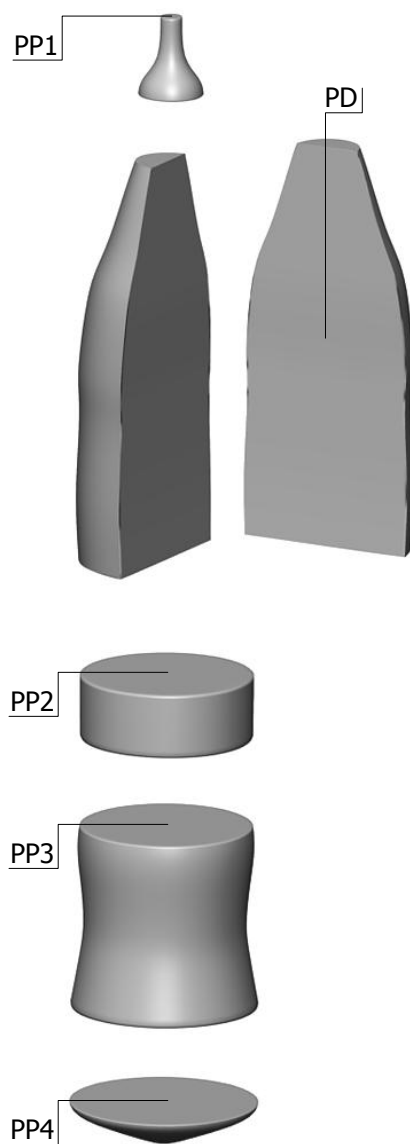
Rys. 25. Fotografia kryształu kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymanego techniką Czochralskiego z zaznaczoną sztyjką przy pomocy białej linii kreskowej.

7.2. Przygotowanie próbek do badań

Wlewki otrzymane techniką Bridgmana (B1-B8) i kryształy otrzymane techniką Czochralskiego (C1, C2) zostały pocięte na szereg próbek przy pomocy przecinarki elektroiskrowej SERVOMET SMD firmy METALS RESEARCH. Wlewki B1-B8 pocięto zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 26. Kryształy C1 i C2, po wcześniejszym ich odcięciu w miejscu szyjki (rys. 25), pocięte zostały w sposób przedstawiony na schemacie z rys. 27. Poszczególnym częściom wlewków i kryształów nadano odpowiednie oznaczenia, które naniesiono na schematy. W ten sposób próbki zostały wstępnie przygotowane do badań. Oznaczenie nadane każdej próbce stanowi kombinację oznaczenia wlewka (B1-B8) lub kryształu (C1, C2) oraz oznaczenia danej części (PD, PP1-PP4), która została z nich pobrana. Wszystkie otrzymane próbki wraz z oznaczeniami zestawiono w tabeli 5.



Rys. 26. Schemat cięcia wlewków B1-B8, otrzymanych techniką Bridgmana, z naniesionymi oznaczeniami poszczególnych części.



Rys. 27. Schemat cięcia kryształów C1 i C2, otrzymanych techniką Czochralskiego, z naniesionymi oznaczeniami poszczególnych części.

Tabela 5. Zestawienie oznaczeń otrzymanych próbek, wstępnie przygotowanych do badań.

Oznaczenie wlewka/kryształu	Oznaczenia poszczególnych części wlewka/kryształu				
	PD	PP1	PP2	PP3	PP4
B1	B1/PD	B1/PP1	B1/PP2	B1/PP3	B1/PP4
B2	B2/PD	B2/PP1	B2/PP2	B2/PP3	B2/PP4
B3	B3/PD	B3/PP1	B3/PP2	B3/PP3	B3/PP4
B4	B4/PD	B4/PP1	B4/PP2	B4/PP3	B4/PP4
B5	B5/PD	B5/PP1	B5/PP2	B5/PP3	B5/PP4
B6	B6/PD	B6/PP1	B6/PP2	B6/PP3	B6/PP4
B7	B7/PD	B7/PP1	B7/PP2	B7/PP3	B7/PP4
B8	B8/PD	B8/PP1	B8/PP2	B8/PP3	B8/PP4
C1	C1/PD	C1/PP1	C1/PP2	C1/PP3	C1/PP4
C2	C2/PD	C2/PP1	C2/PP2	C2/PP3	C2/PP4

8. BADANIA METALOGRAFICZNE

8.1. Przygotowanie zglądów metalograficznych

Prowadzenie obserwacji mikrostruktury wymaga odpowiednio przygotowanych powierzchni próbek. W tym celu wszystkie próbki, przygotowane wstępnie według schematów z rys. 26 i 27, w pierwszej kolejności zainkludowano w stopie Wooda. Następnie, z wykorzystaniem półautomatycznej polerki FORCIMATE 1V firmy METKON, odpowiednie powierzchnie próbek poddano szlifowaniu na papierach ściernych o gradacjach kolejno: 320, 400, 600, 1200, 2000 oraz polerowaniu mechanicznemu w zawieszinie Al_2O_3 . Celem ujawnienia mikrostruktury tak przygotowane powierzchnie próbek były trawione w 30% roztworze KOH w wodzie dejonizowanej [133, 134]. Wcześniejsze badania pokazały, że roztwór ten, działając anizotropowo, wytrawia fazę krzemu.

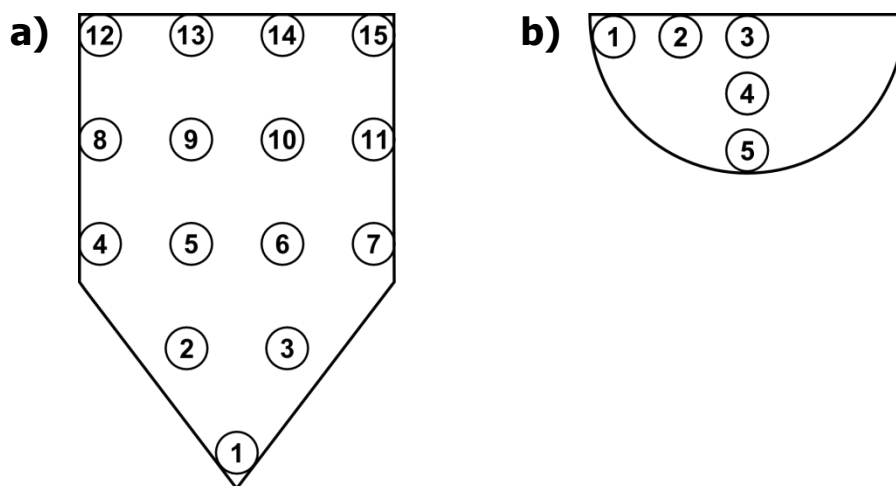
8.2. Metodyka badań

Badania prowadzone były zarówno z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej, jak również skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Wstępne obserwacje powierzchni zglądów metalograficznych próbek prowadzono z wykorzystaniem metalograficznego mikroskopu świetlnego NIKON ALPHAPHOT 2. Obrazy SEM morfologii trawionych powierzchni próbek wykonywano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-6480 firmy JEOL.

W pierwszym etapie badaniom poddane zostały próbki otrzymane techniką Bridgmana. Obserwacje miały na celu określenie zmian charakteru mikrostruktury wzdłuż osi krystalizacji. Prowadzone były z zamiarem identyfikacji jednorodnych pod względem morfologii obszarów, w których mikrostruktura wykazuje charakter ukierunkowany, zgodny z kierunkiem wzrostu. Identyfikacja takich obszarów była niezbędna do określenia prędkości v pozwalających na otrzymanie kompozytu eutektycznego o zorientowanym typie mikrostruktury.

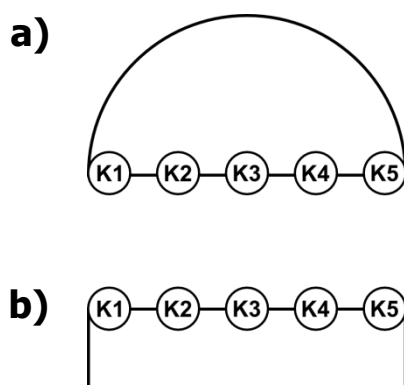
Badania rozpoczęto od obserwacji powierzchni próbek B1/PD-B8/PD, czyli powierzchni zglądów metalograficznych wykonanych w płaszczyźnie równoległej do osi wzrostu. Obserwacje prowadzono w obszarach wskazanych na schemacie z rys. 28a

w kolejności zgodnej z numeracją. Jednocześnie, dla uzyskania pełnej informacji na temat mikrostruktury, prowadzono obserwacje powierzchni próbek B1/PP1-B8/PP4, czyli zglądów metalograficznych wykonanych w płaszczyźnie prostopadłej do osi wzrostu. W tym przypadku obserwacje prowadzono w obszarach wskazanych na schemacie z rys. 28b.



Rys. 28. Schematyczne oznaczenie obszarów powierzchni zglądów metalograficznych próbek B1/PD-P8/PD (a) oraz próbek B1/PP1-B8/PP4 (b) poddanych obserwacjom.

Obserwacjom z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego poddane zostały także krawędzie próbek B1/PP2-B8/PP4, łączące powierzchnie prostopadłe i równoległe do osi wzrostu. Obszary poddane obserwacjom wskazano na schemacie z rys. 29.

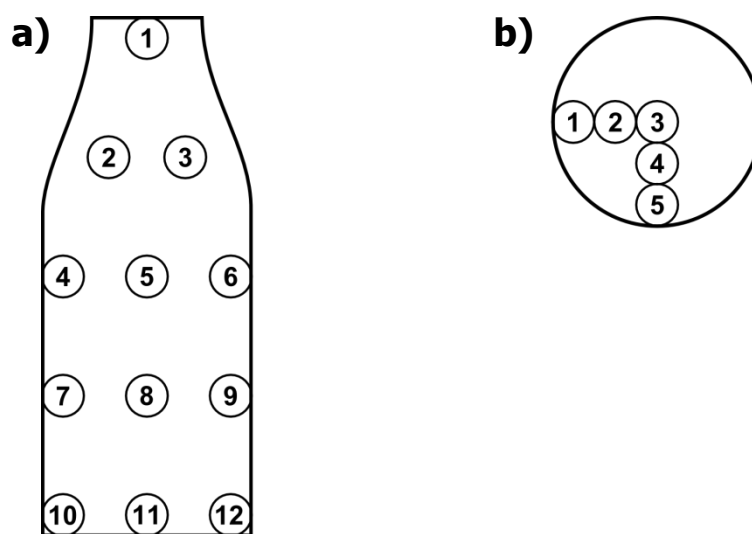


Rys. 29. Schematyczne oznaczenie obszarów krawędzi próbek B1/PP2-B8/PP4 w rzucie pionowym (a) i poziomym (b) poddane obserwacjom.

W celu zbadania wpływu zastosowanej techniki krystalizacji na mikrostrukturę otrzymywanych próbek, obserwacjom poddane zostały również próbki otrzymane przy

pomocy techniki Czochralskiego. Celem nadrzędnym tych badań było porównanie typu mikrostruktury próbek otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego.

Badania rozpoczęto od obserwacji wybranych obszarów szyjki kryształów, tj. próbek C1/PP1 i C2/PP1 (rys. 27). Następnie obserwacjom poddane zostały zglądy metalograficzne, wykonane w płaszczyźnie równoległej do osi wzrostu (powierzchnie próbek C1/PD oraz C2/PD). Obserwacje prowadzono w obszarach wskazanych na schemacie z rys. 30a. Następnie, dla uzyskania pełnego obrazu mikrostruktury, obserwacjom poddano powierzchnie próbek C1/PP2-C2/PP4 w obszarach wskazanych na schemacie z rys. 30b.

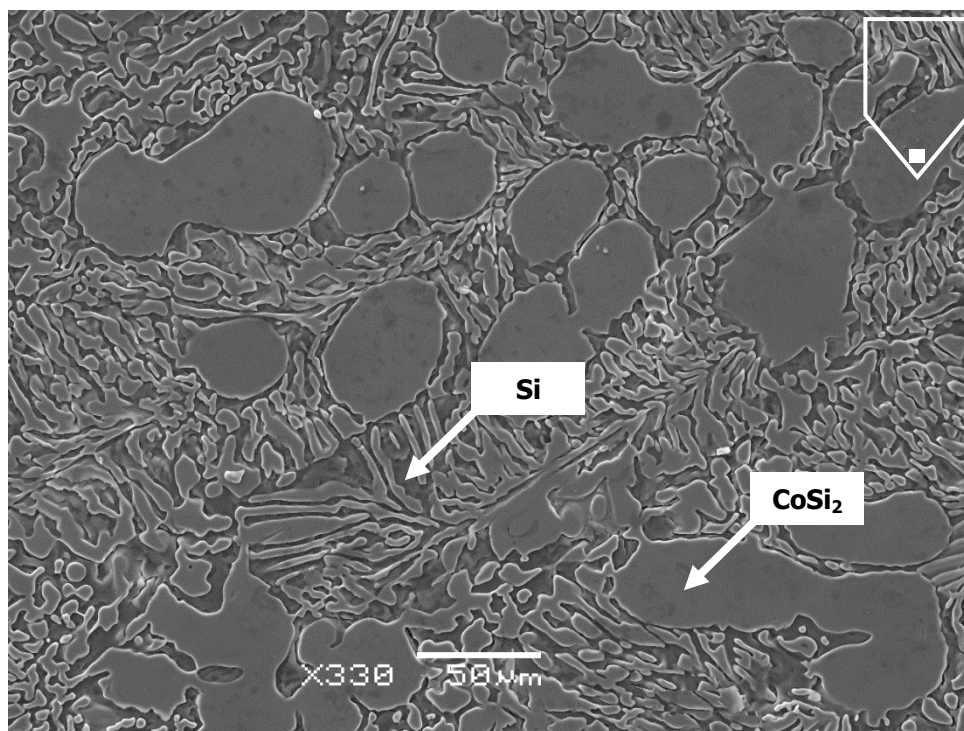


Rys. 30. Schematyczne oznaczenie obszarów powierzchni zglądów metalograficznych próbek C1/PD, C2/PD (a) oraz próbek C1/PP2-C2/PP4 (b) poddanych obserwacjom.

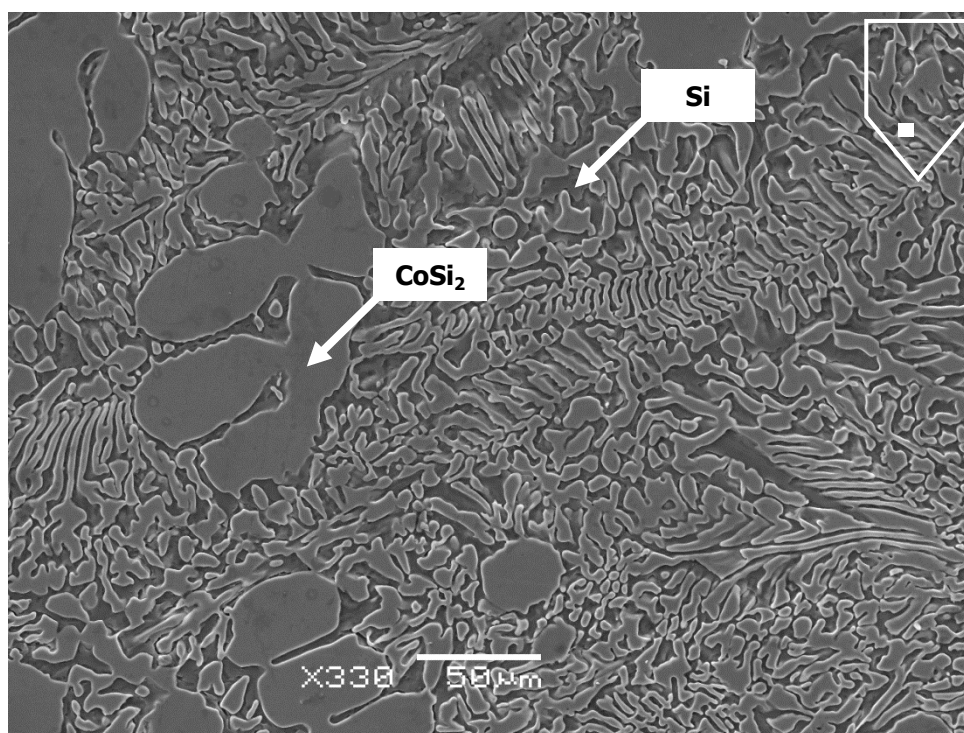
Na wszystkie mikrofotografie SEM powierzchni badanych próbek naniesiono w prawym górnym rogu oznaczenie obszaru pochodzenia danej mikrofotografii.

8.3. Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Bridgmana

Z obserwacji wynika, że próbki B1/PD-B8/PD w obszarze /1/, pokazanym schematycznie na rys. 28a, odznaczają się niejednorodnym charakterem mikrostruktury. W obszarze tym zaobserwowano znacznych rozmiarów wydzielenia fazy CoSi_2 . Widać, że odznaczają się one nieregularnym kształtem i przypadkowym rozmieszczeniem (rys. 31). Podobny charakter mikrostruktury (rys. 32) zaobserwowano w obszarach /2/ i /3/ (rys. 28a) próbek B1/PD i B2/PD.

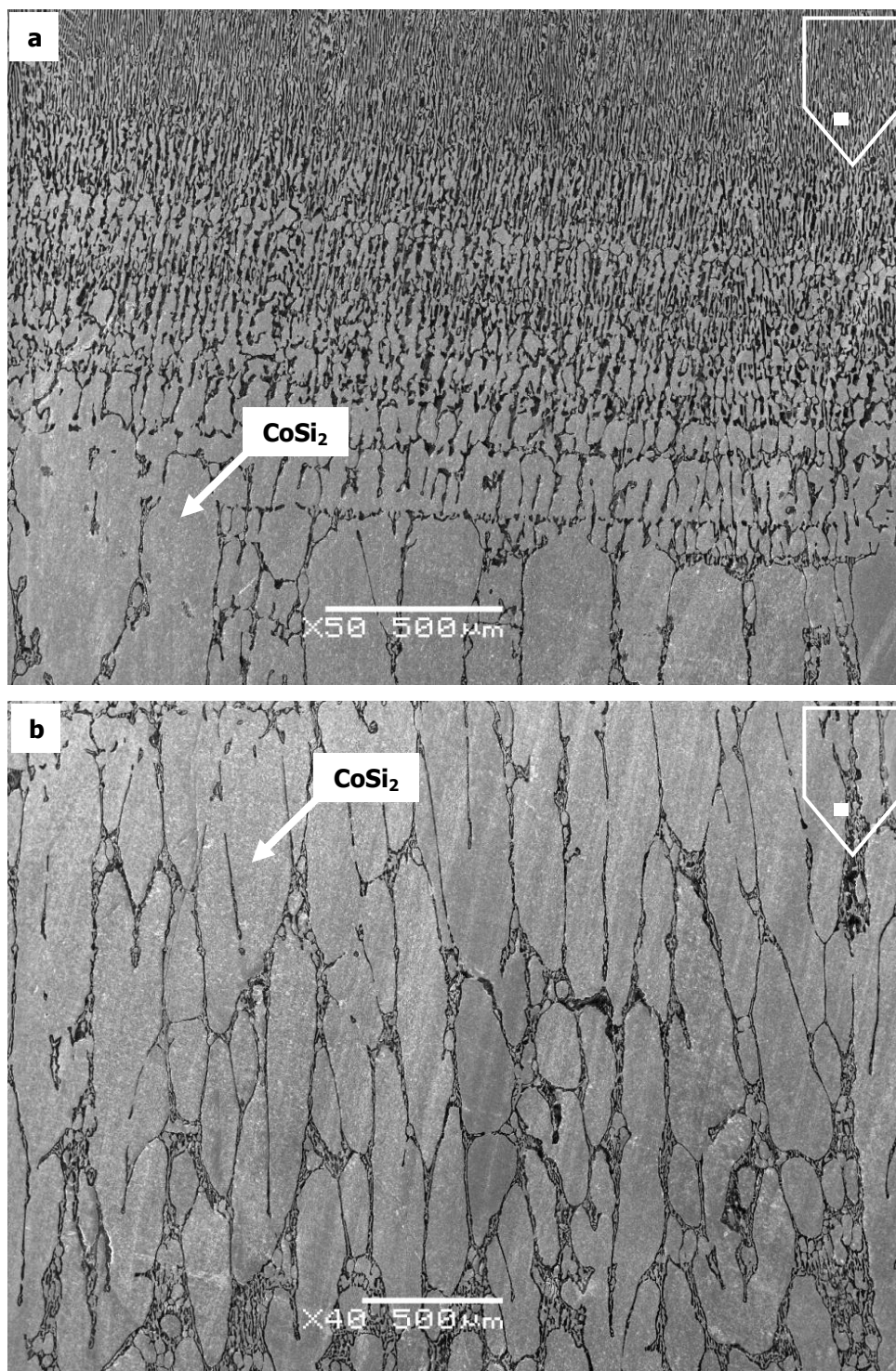


Rys. 31. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki B6/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /1/ (rys. 28a).



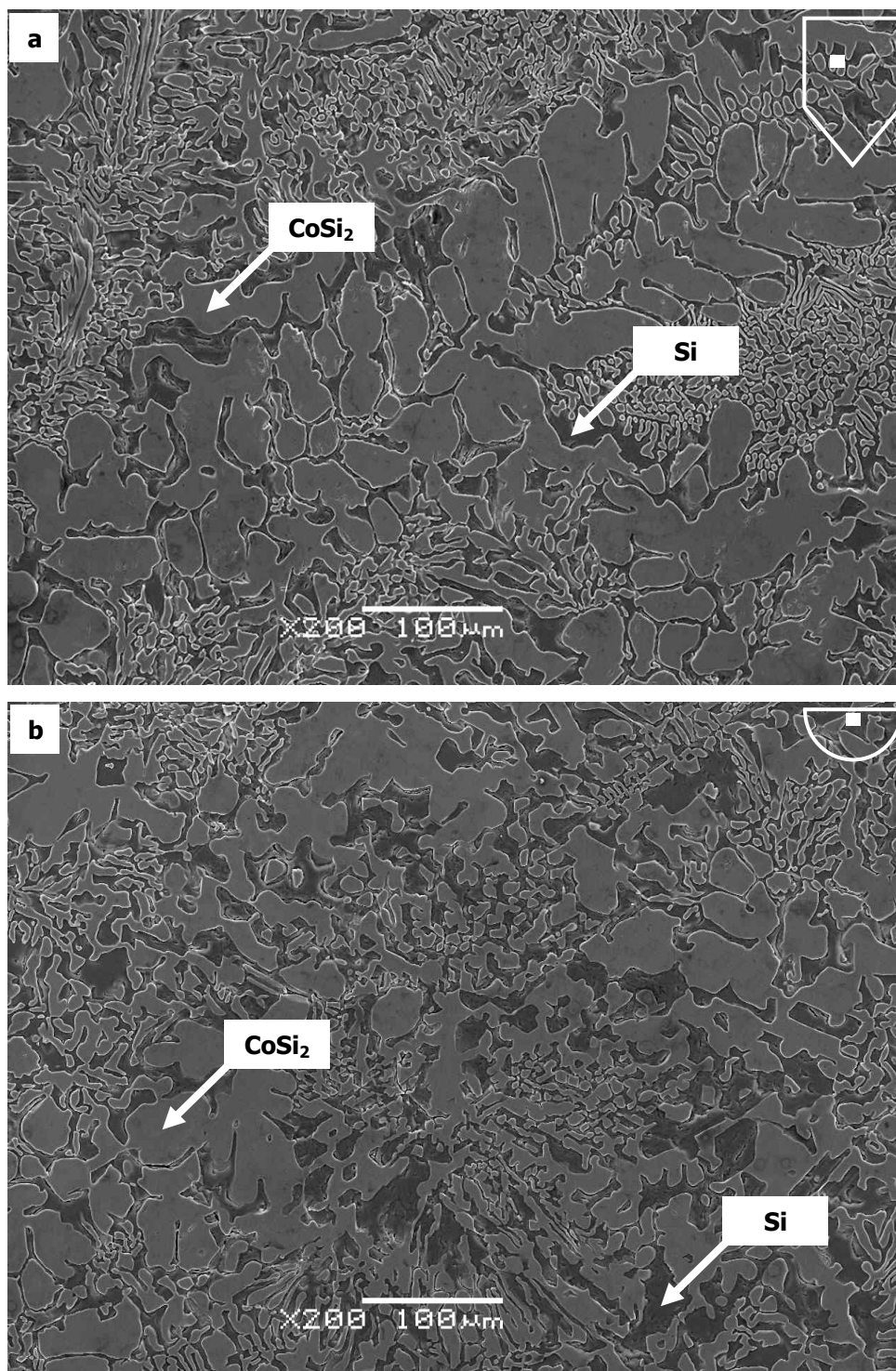
Rys. 32. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki B2/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /2/ (rys. 28a).

Z kolei, w przypadku próbek B3/PD-B8/PD, w obszarach tych wydzielenia fazy CoSi_2 mają charakter ukierunkowany, zgodny z kierunkiem wzrostu. Przykładowe obrazy morfologii tych obszarów przedstawiono na rys. 33.



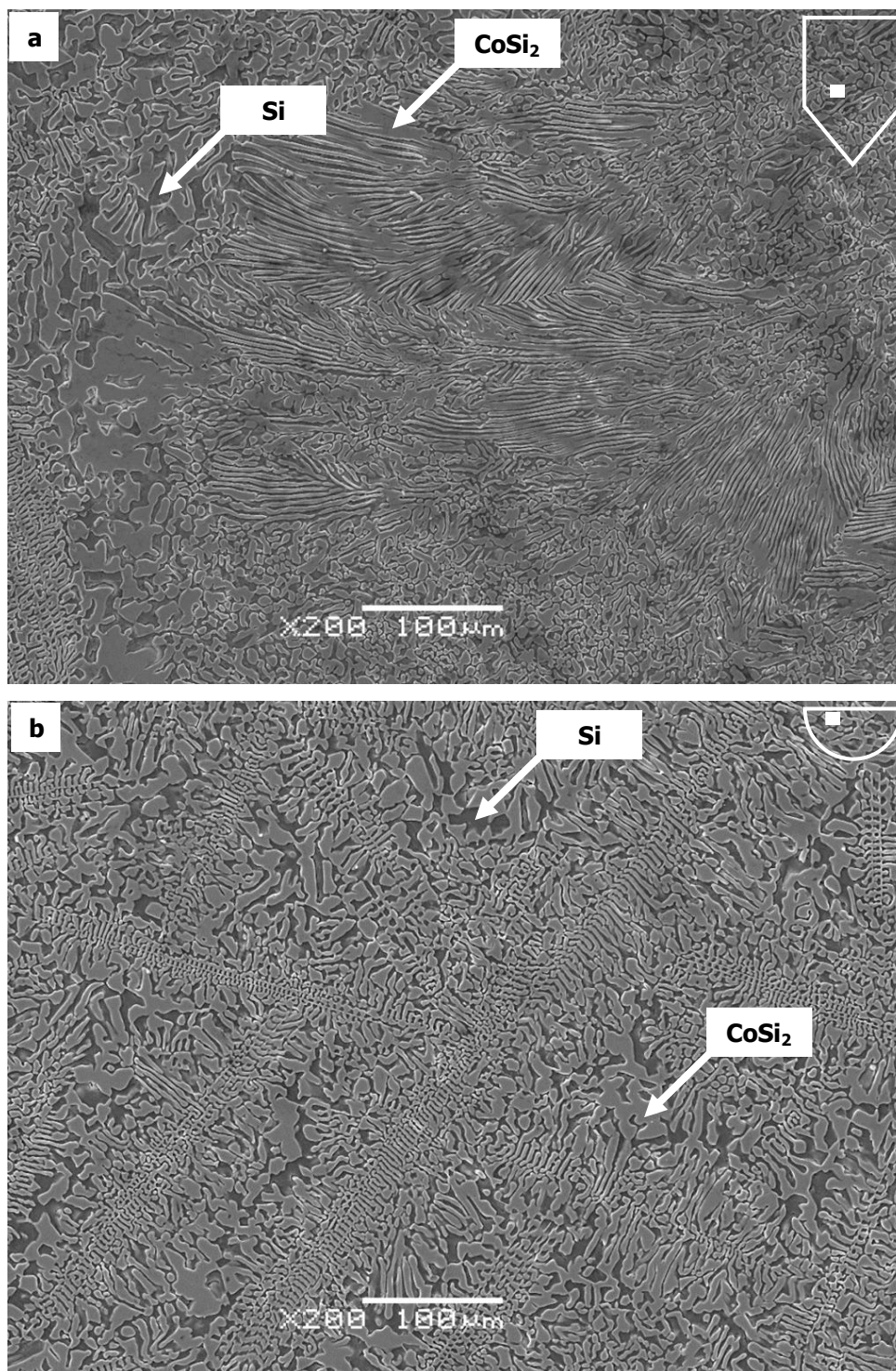
Rys. 33. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a), b) B5/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /2/ (rys. 28a).

Próbka B1/PD w obszarach /4/-/15/ (rys. 28a) odznacza się nieregularnym i niejednorodnym typem mikrostruktury. Nie stwierdzono różnic w charakterze morfologii tych obszarów (rys. 34a). Ten sam typ mikrostruktury zaobserwowano w obszarach /1/-/5/ (rys. 28b) próbek B1/PP1-B1/PP4 (rys. 34b).

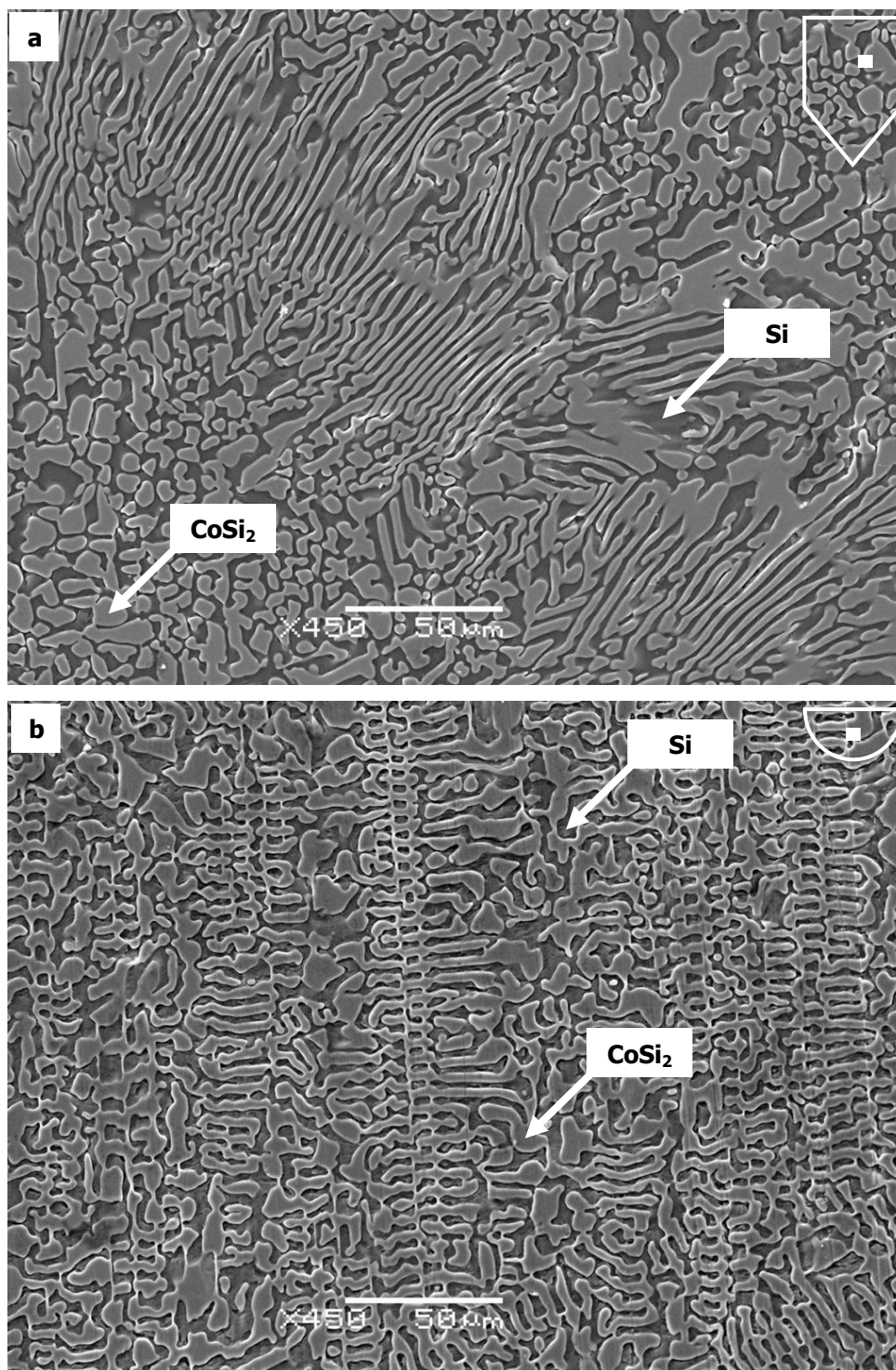


Rys. 34. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B1/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /9/ (rys. 28a); b) B1/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /3/ (rys. 28b).

Ujawniono, że próbka B2/PD, podobnie jak próbka B1/PD, wykazuje nieregularny typ mikrostruktury w obszarach /4/-/15/ (rys. 28a), jednak w jej przypadku stwierdzono pojawienie się obszarów o charakterze jednorodnym (rys. 35a i 36a). Obszary takie zaobserwowano także w próbkach B2/PP1-B2/PP4 (rys. 35b i 36b). Orientacja mikrostruktury w tych obszarach jest jednak zupełnie przypadkowa.



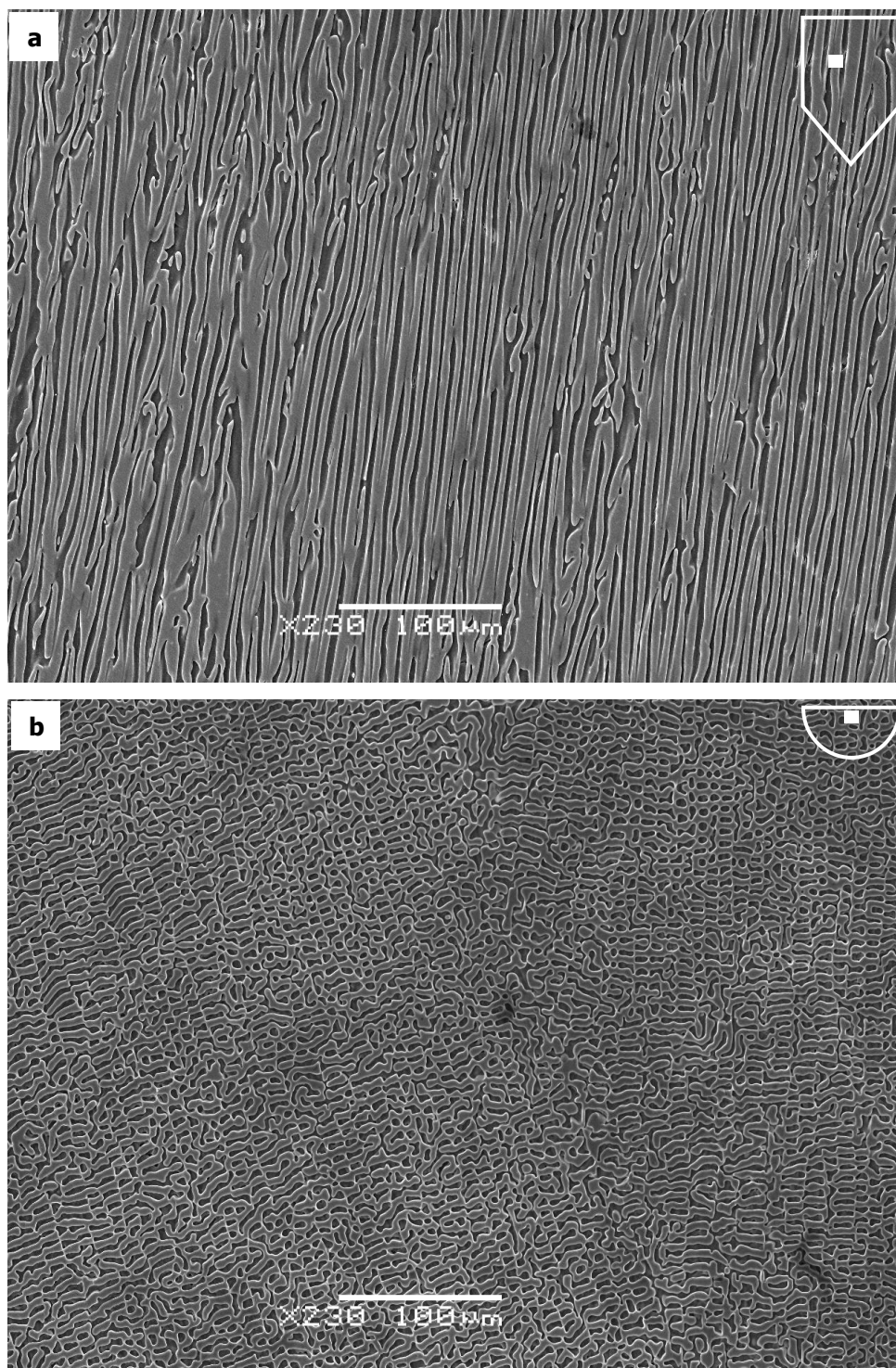
Rys. 35. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B2/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /5/ (rys. 28a); b) B2/PP2 (przekrój poprzeczny) w obszarze /2/ (rys. 28b).



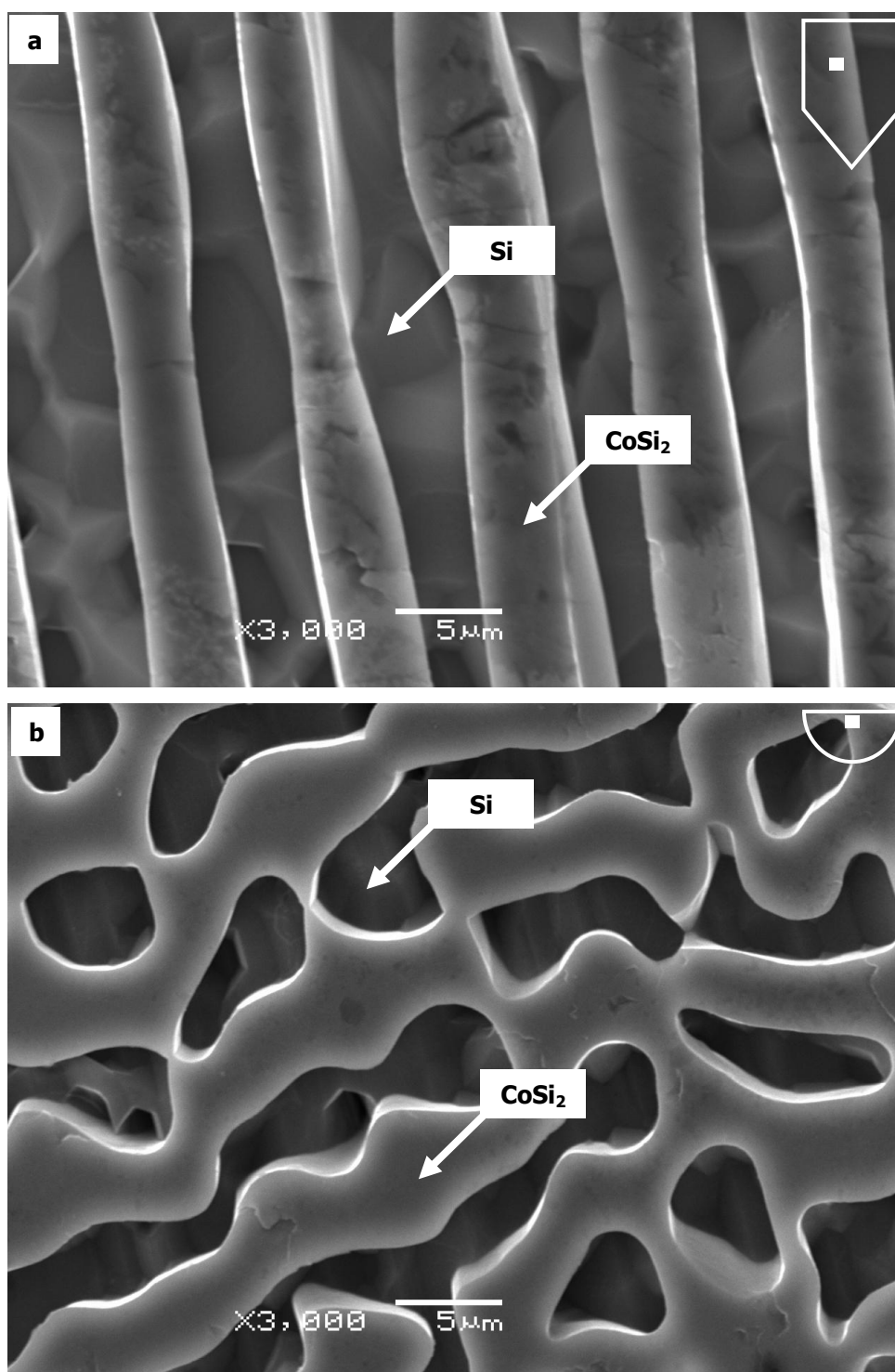
Rys. 36. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B2/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /10/ (rys. 28a); b) B2/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /4/ (rys. 28b).

Analiza morfologii próbek B3/PD-B8/PD pokazała, że odznaczają się one jednorodnym, ukierunkowanym typem mikrostruktury na całej powierzchni obszarów /5/, /6/, /9/, /10/, /13/ i /14/, pokazanych schematycznie na rys. 28a. W obszarach tych fazy eutektyczne rozmieszczone są naprzemiennie, równoległe do kierunku krystalizacji

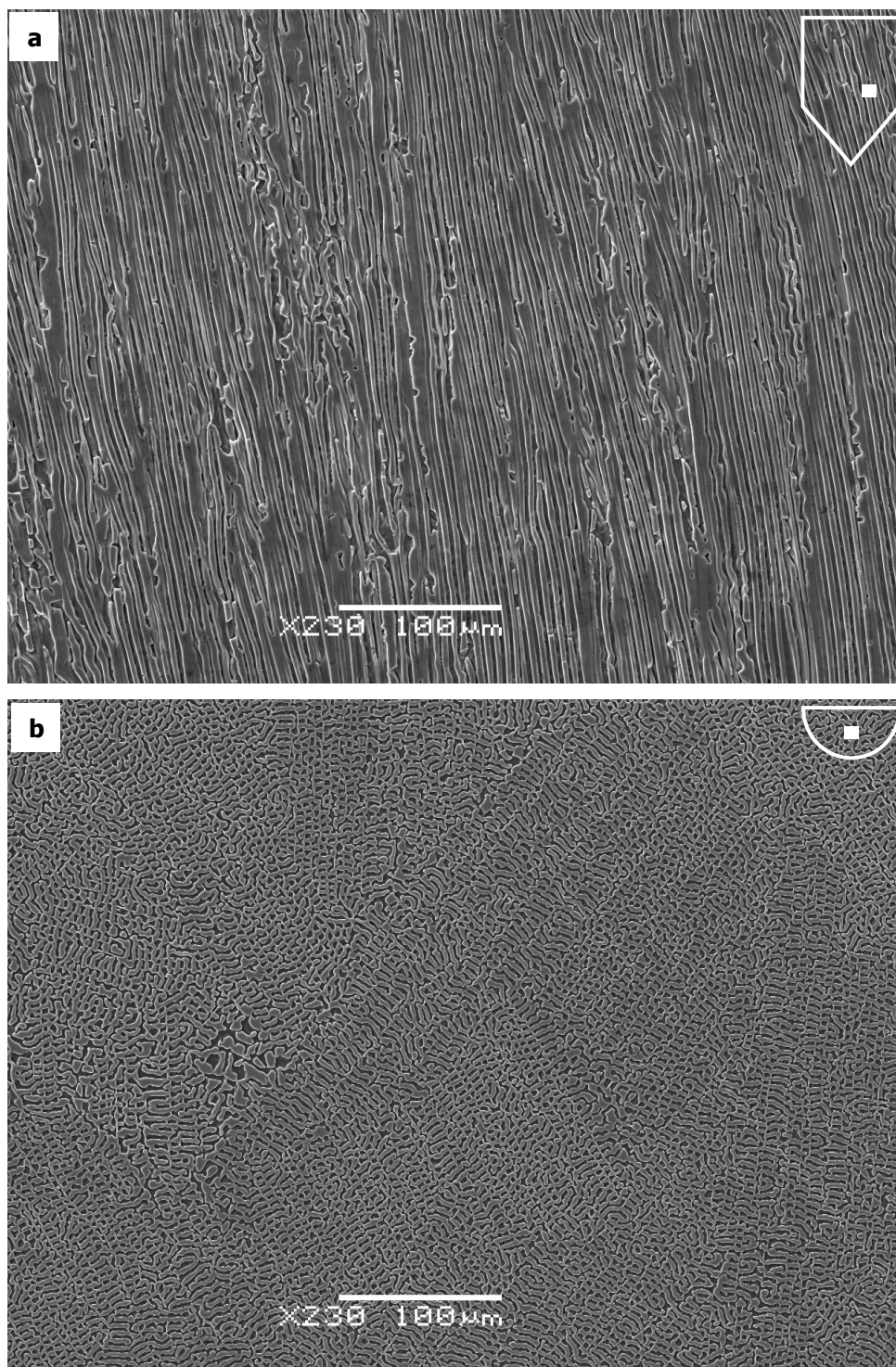
(rys. 37a i 38a oraz rys. 39a i 40a). Podobnie jednolity charakter mikrostruktury wykazują próbki B3/PP1-B8/PP4 na całej powierzchni obszarów /2/, /3/ i /4/, pokazanych schematycznie na rys. 28b. W obszarach tych zaobserwowano nieregularny perkolowany typ mikrostruktury. Przykładowe mikrofotografie morfologii tych obszarów zamieszczono na rys. 37b i 38b oraz na rys. 39b i 40b.



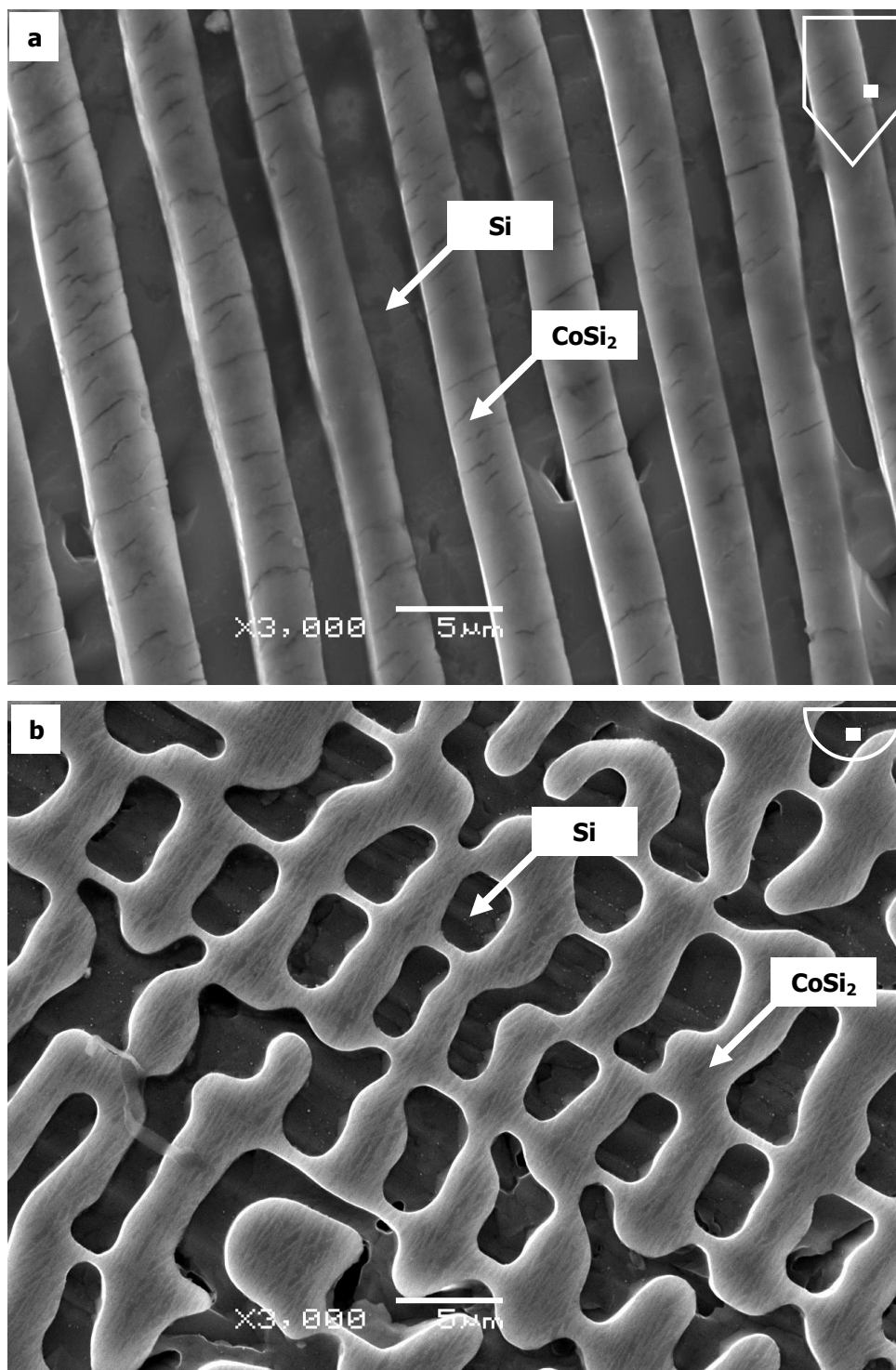
Rys. 37. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B3/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /9/ (rys. 28a); b) B3/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /3/ (rys. 28b).



Rys. 38. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B3/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /9/ (rys. 28a); b) B3/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /3/ (rys. 28b).

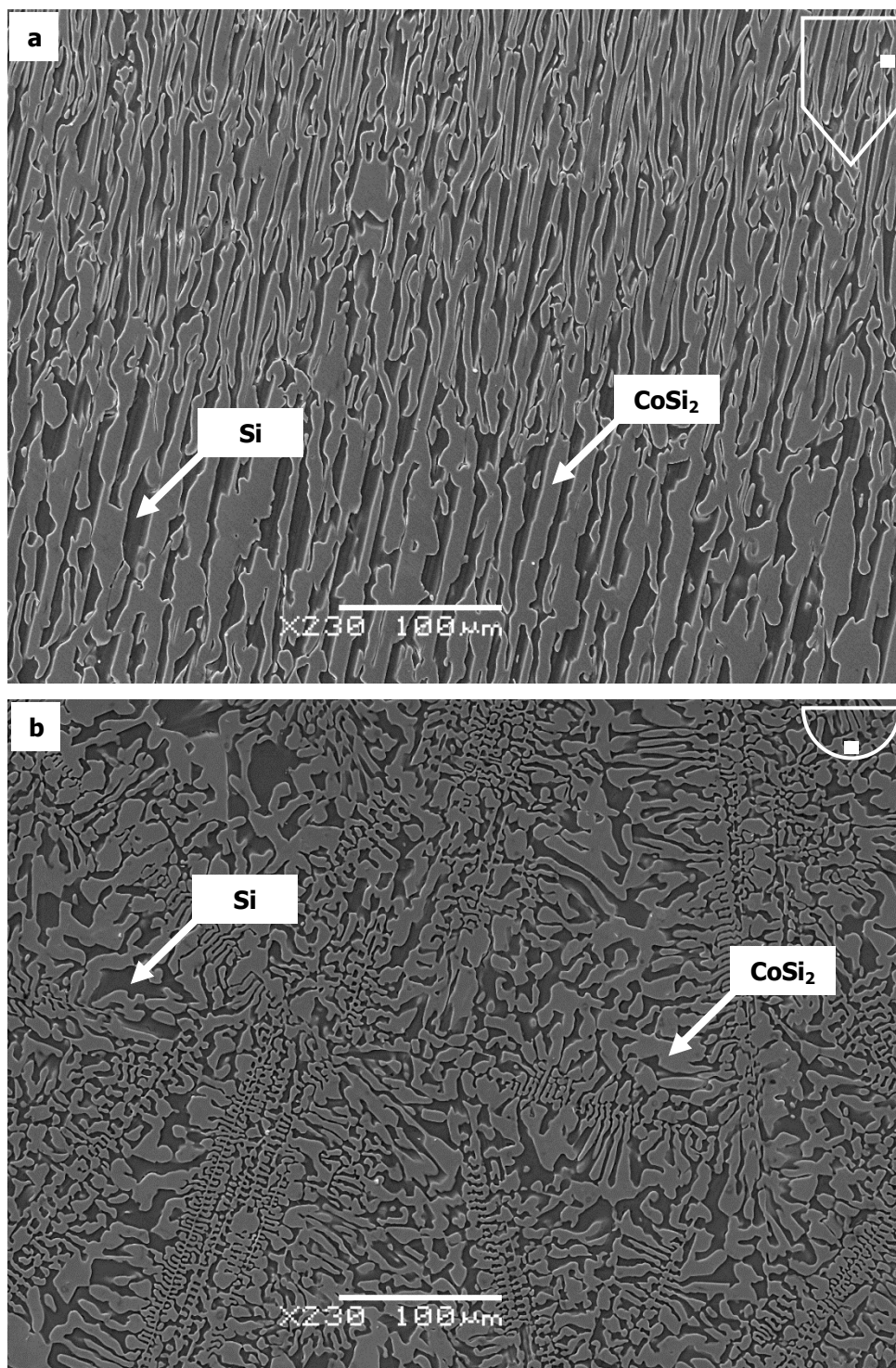


Rys. 39. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B6/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /6/ (rys. 28a); b) B6/PP2 (przekrój poprzeczny) w obszarze /4/ (rys. 28b).

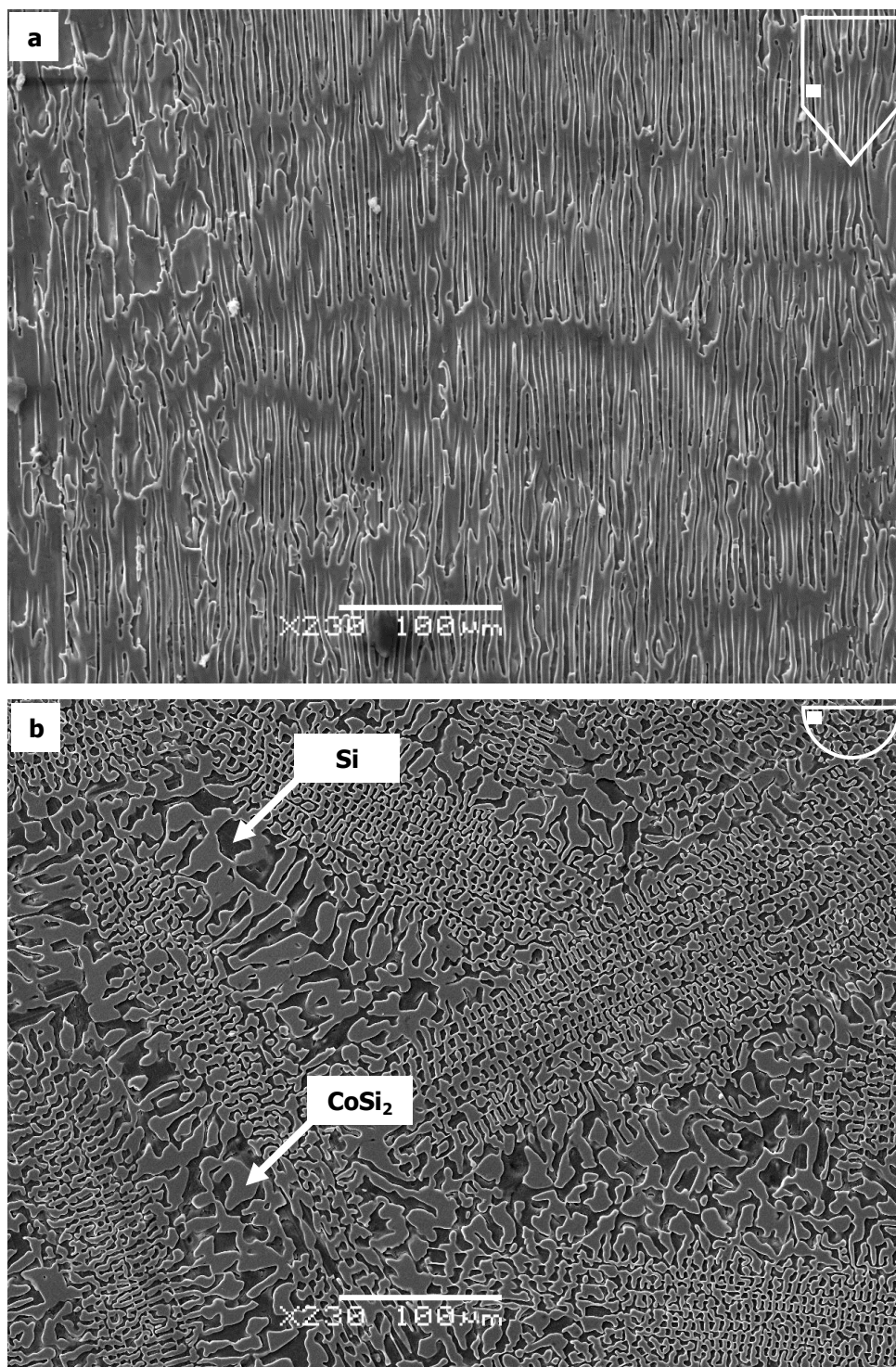


Rys. 40. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B6/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /6/ (rys. 28a); b) B6/PP2 (przekrój poprzeczny) w obszarze /4/ (rys. 28b).

W obszarach /4/, /7/, /8/, /11/, /12/ i /15/ (rys. 28a) próbek B3/PD-B8/PD oraz odpowiednio w obszarach /1/ i /5/ (rys. 28b) próbek B3/PP1-B8/PP4 stwierdzono występowanie zaburzeń jednorodnego charakteru mikrostruktury (rys. 41 i 42).

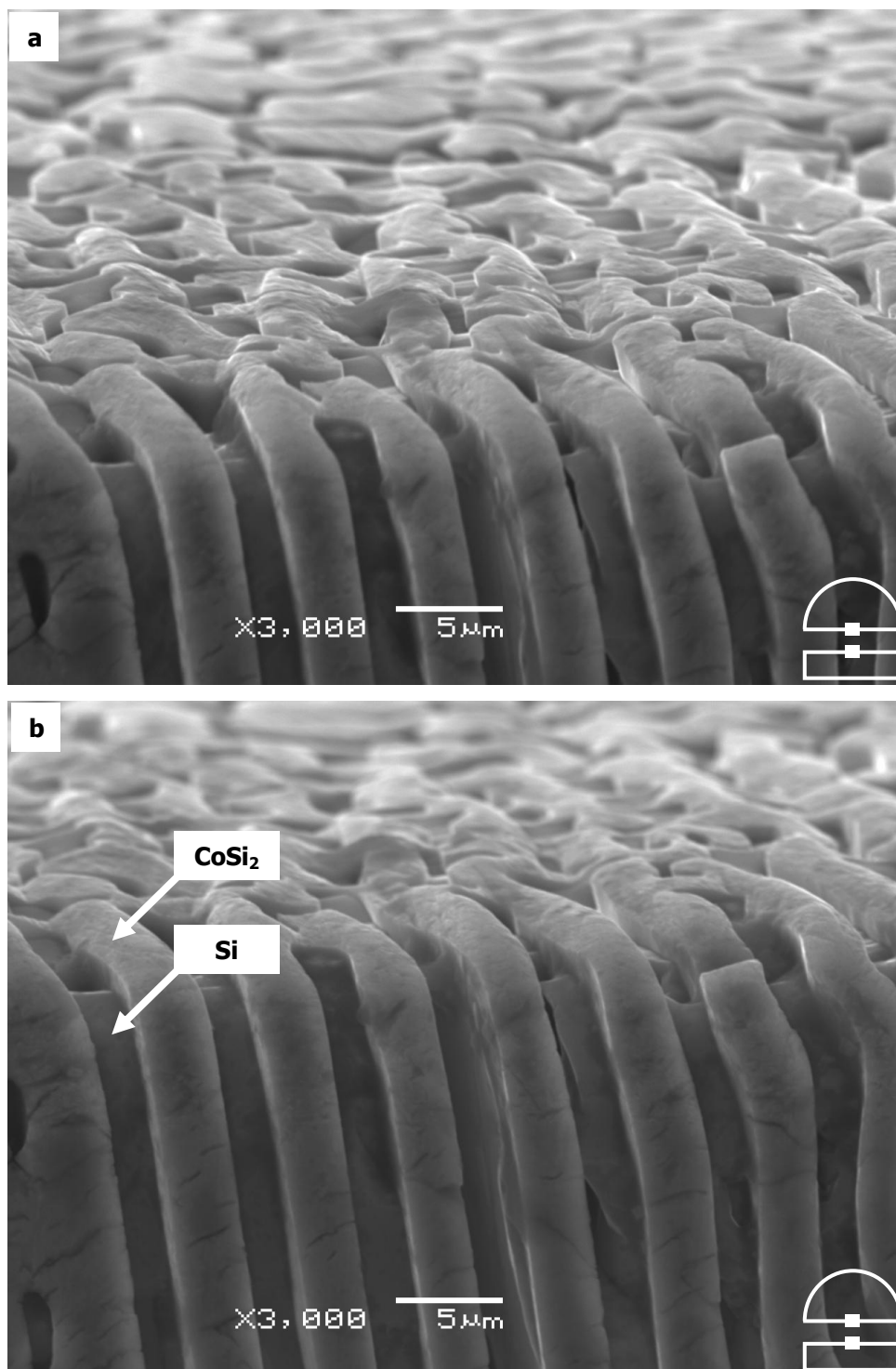


Rys. 41. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B3/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /11/ (rys. 28a); b) B3/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /5/ (rys. 28b).



Rys. 42. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) B6/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /4/ (rys. 28a); b) B6/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /1/ (rys. 28b).

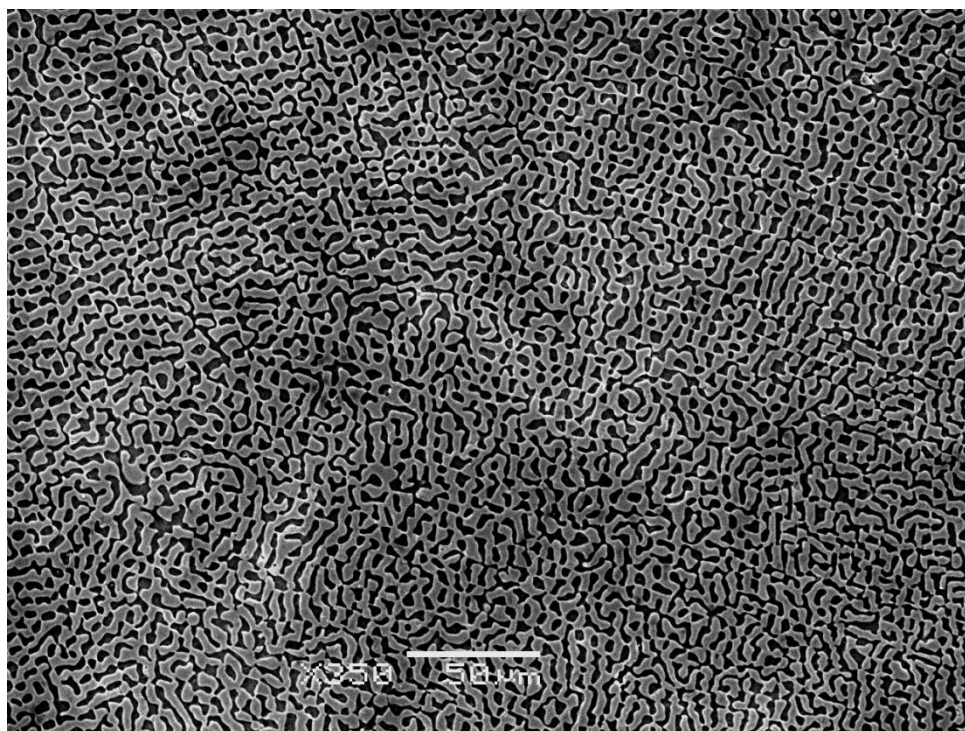
Na rys. 43 przedstawiono mikrofotografie krawędzi wybranej próbki o regularnym typie mikrostruktury. Prezentują one morfologię sąsiednich, prostopadłych względem siebie wytrawionych powierzchni próbki.



Rys. 43. Ciągłość mikrostruktury na krawędzi próbki : a), b) B6/PP3 w obszarze /K3/ (rys. 29).

8.4. Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Czochralskiego

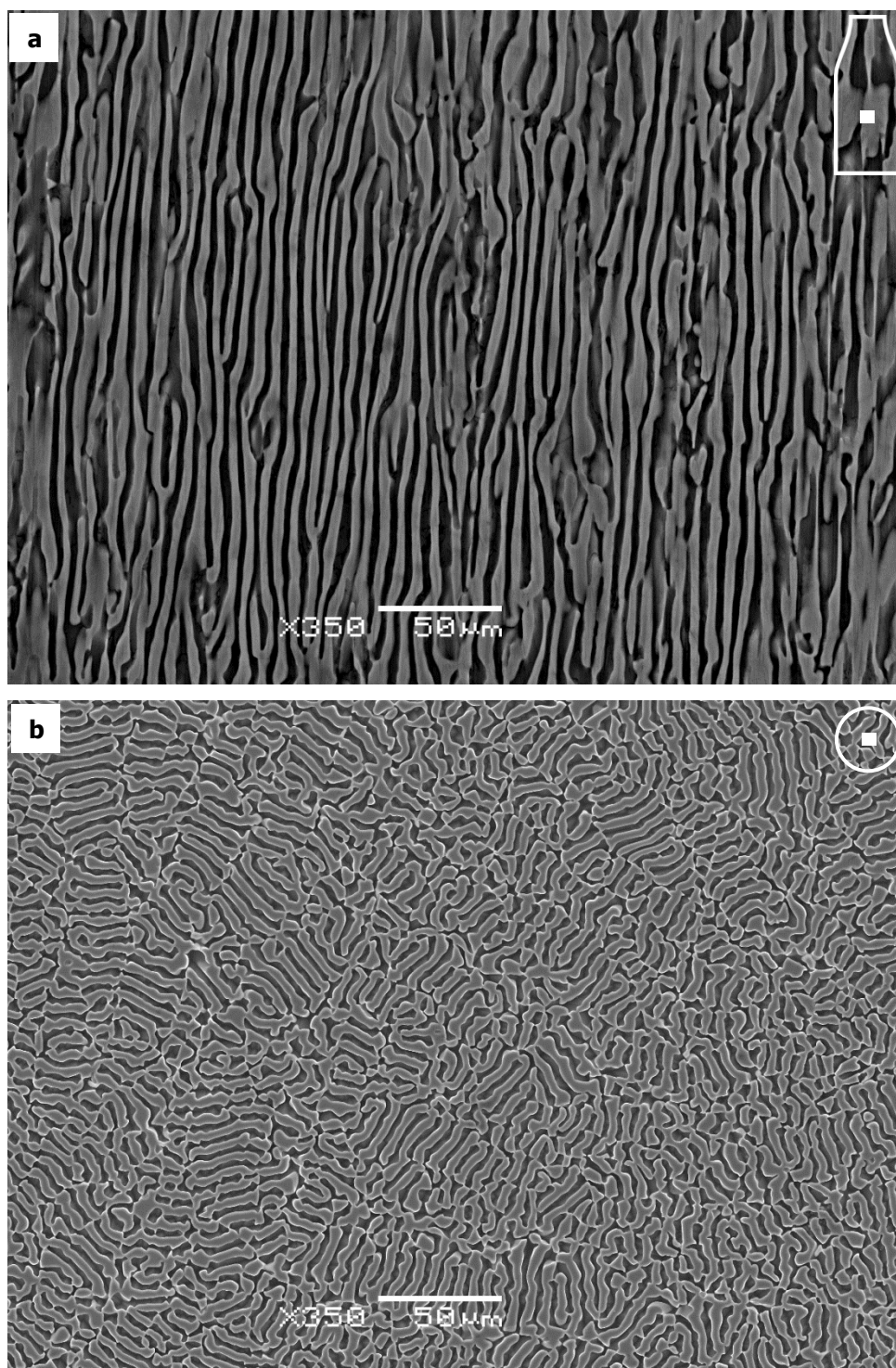
Obserwacje mikroskopowe wytrawionych zglądów poprzecznych próbek C1/PP1 i C2/PP1 pokazały, że na całej ich powierzchni wykazują one jednorodny charakter mikrostruktury o nieregularnym perkolowanym typie. Przykładową mikrofotografię wybranej powierzchni próbki przedstawiono na rys. 44.



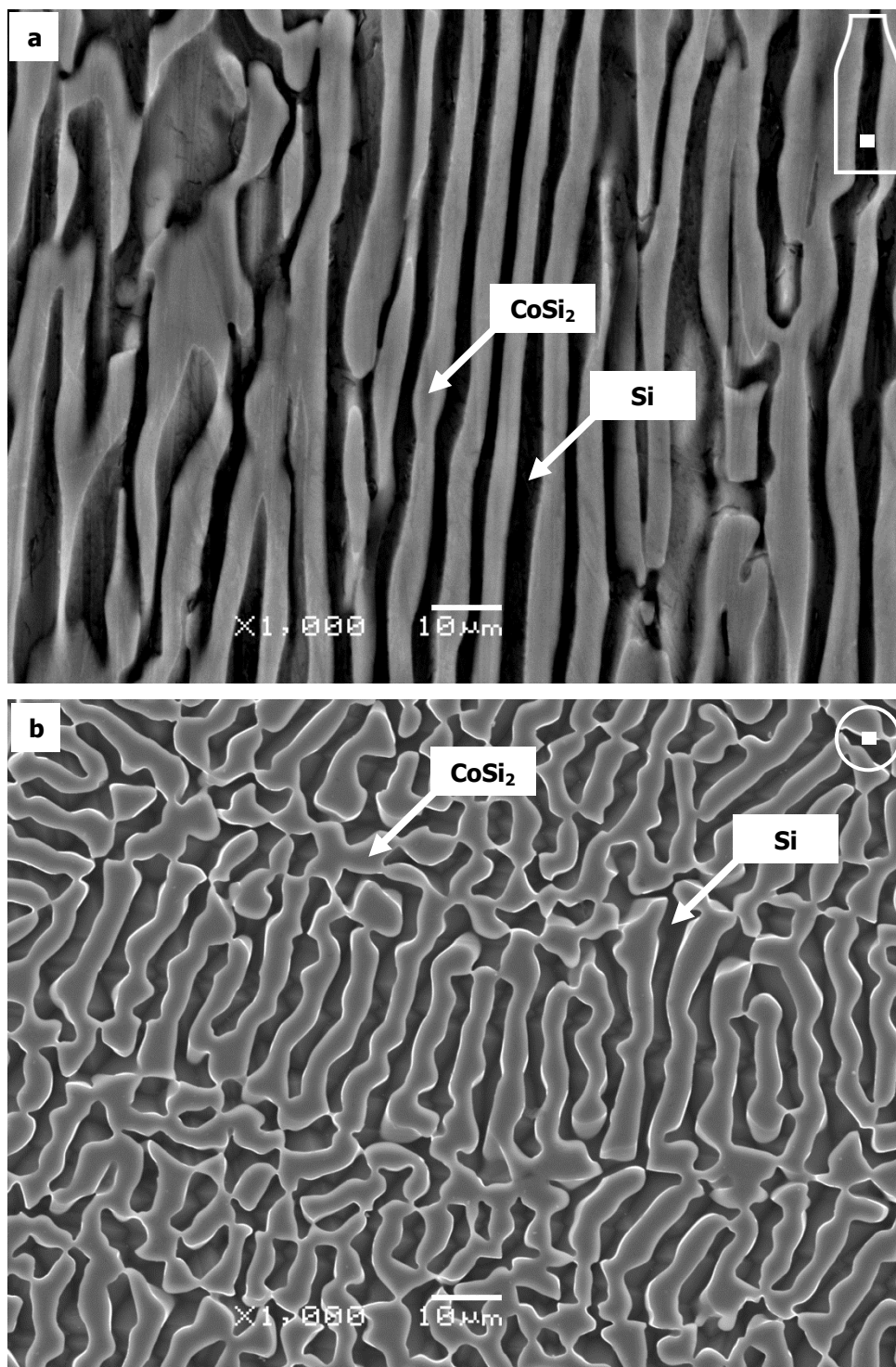
Rys. 44. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki C1/PP1 (przekrój poprzeczny).

Próbki C1/PD i C2/PD odznaczają się jednorodnym, zorientowanym typem mikrostruktury we wszystkich obszarach obserwacji, tj. /1/-/12/, pokazanych schematycznie na rys. 30a. Badane powierzchnie wykazują naprzemienne rozmieszczenie faz eutektycznych. Kierunek orientacji faz jest zgodny z kierunkiem krystalizacji. Wybrane mikrofotografie tych obszarów przedstawiono na rys. 45a i 46a oraz na rys. 47a i 48a. Dodatkowej informacji na temat mikrostruktury dostarczają obserwacje powierzchni próbek C1/PP2-C2/PP4. Również w tym przypadku mikrostruktura ma jednorodny charakter we wszystkich badanych obszarach, tj. /1/-/5/ (rys. 30b). Próbki te, podobnie jak próbki C1/PP1 i C2/PP1, odznaczają się nieregularnym perkolowanym typem mikrostruktury (rys. 45b i 46b oraz rys. 47b i 48b). Mikrostruktura próbek C1/PP2-C2/PP4, w odniesieniu do

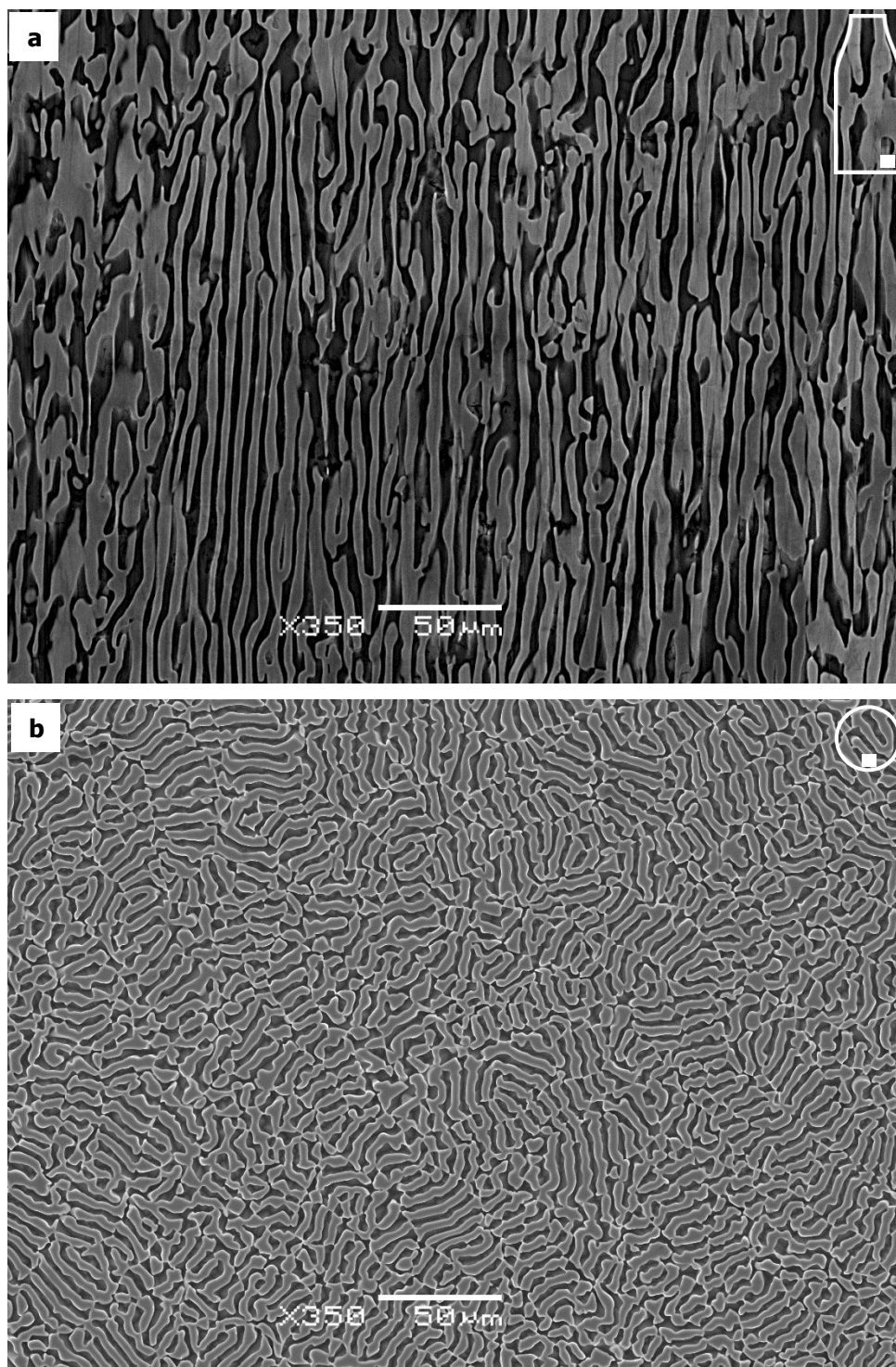
mikrostruktury próbek C1/PP1 i C2/PP1, charakteryzuje się jednak znacznie mniejszą dyspersją faz eutektycznych.



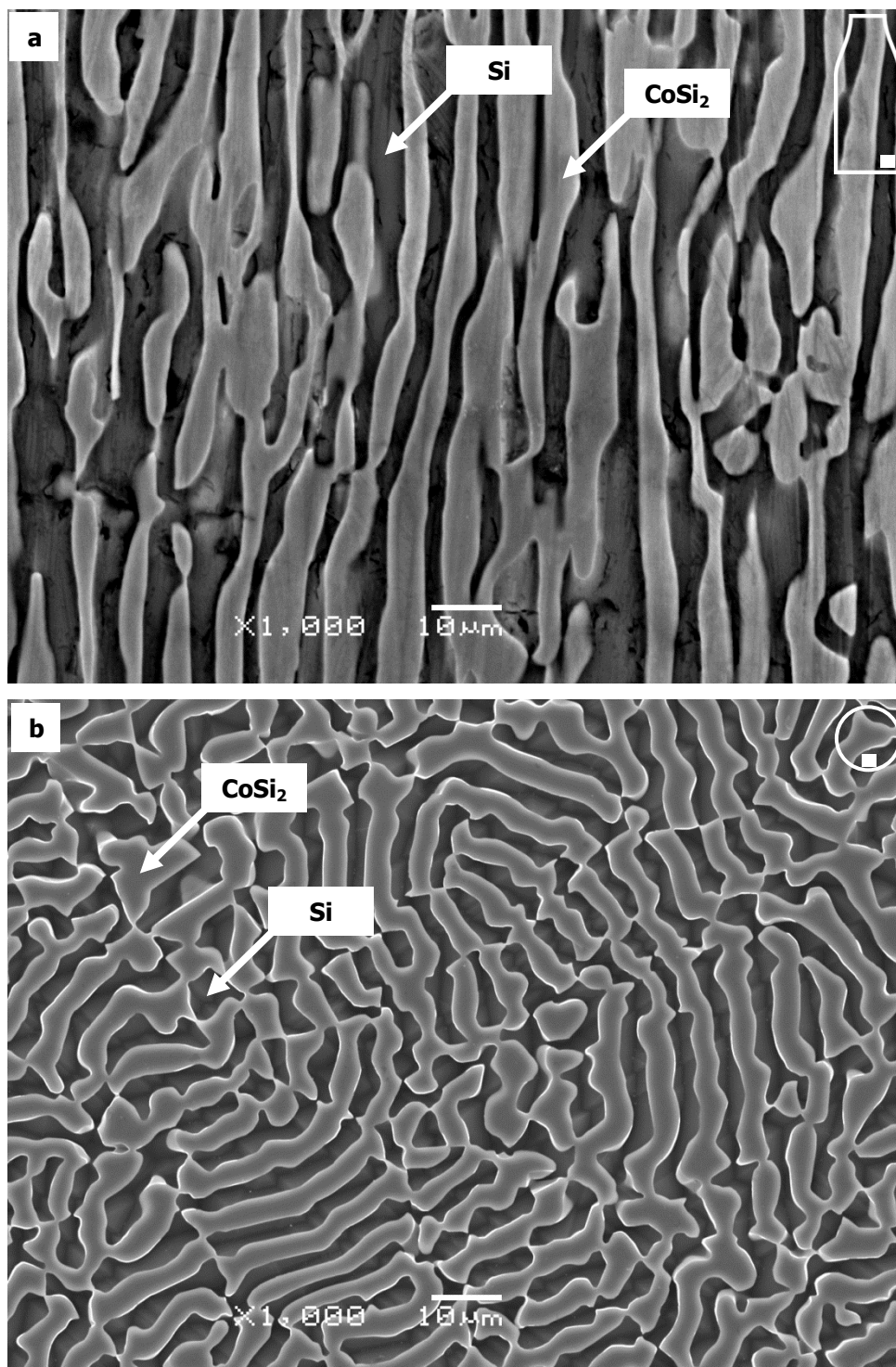
Rys. 45. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) C1/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /8/ (rys. 30a); b) C1/PP2 (przekrój poprzeczny) w obszarze /3/ (rys. 30b).



Rys. 46. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) C1/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /8/ (rys. 30a); b) C1/PP2 (przekrój poprzeczny) w obszarze /3/ (rys. 30b).



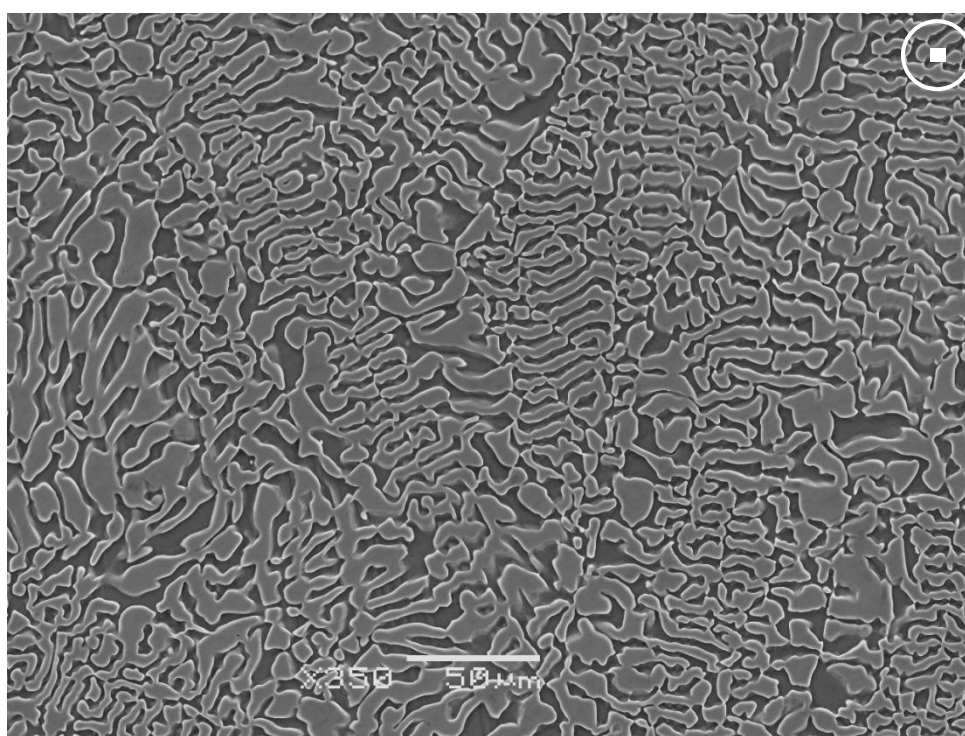
Rys. 47. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) C2/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /12/ (rys. 30a); b) C2/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /5/ (rys. 30b).



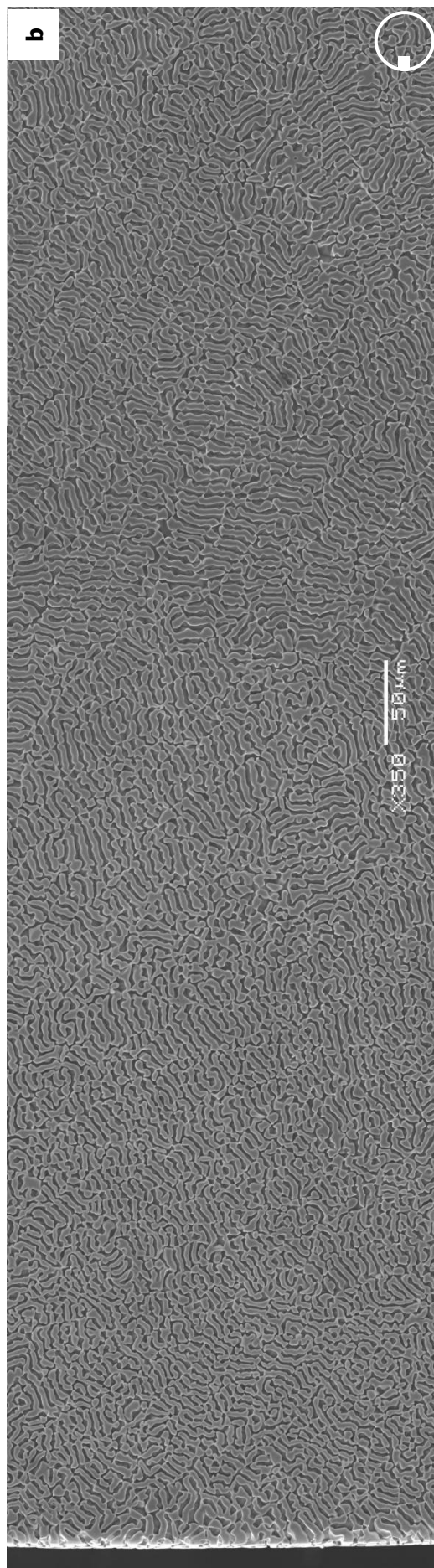
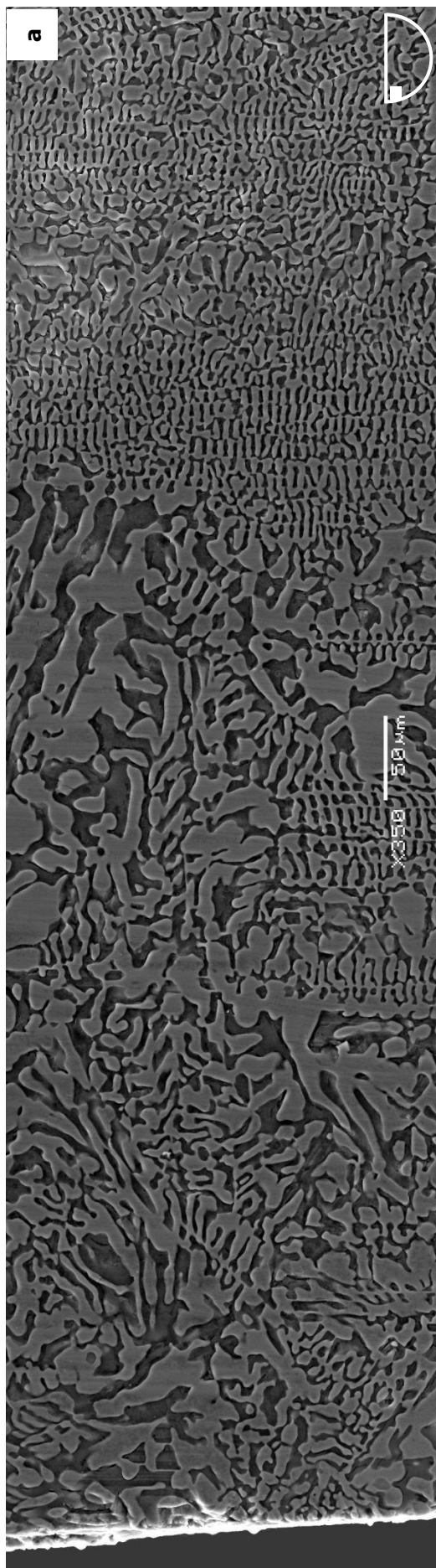
Rys. 48. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki: a) C2/PD (przekrój wzdłużny) w obszarze /12/ (rys. 30a); b) C2/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /5/ (rys. 30b).

Zaburzenia jednorodności mikrostruktury zaobserwowano jedynie w przypadku próbek C1/PP4 i C2/PP4. Występują one we wszystkich badanych obszarach (rys. 49).

W przeciwieństwie do próbek otrzymanych techniką Bridgmana, nie zaobserwowano zaburzeń morfologii w obrębie skrajnych obszarów /4/, /6/, /7/, /9/, /10/ i /12/ (rys. 30a) próbek C1/PD i C2/PD oraz obszarów /1/ i /5/ (rys. 30b) próbek C1/PP2-C2/PP3. Celem porównania morfologii tych obszarów próbek otrzymanych obiema technikami krystalizacji, na rys. 50 zamieszczono zestawienie panoram obrazów SEM obszarów /1/ (rys. 28b i odpowiednio rys. 30b), obejmujących krawędzie próbek B5/PP3 oraz C1/PP3.

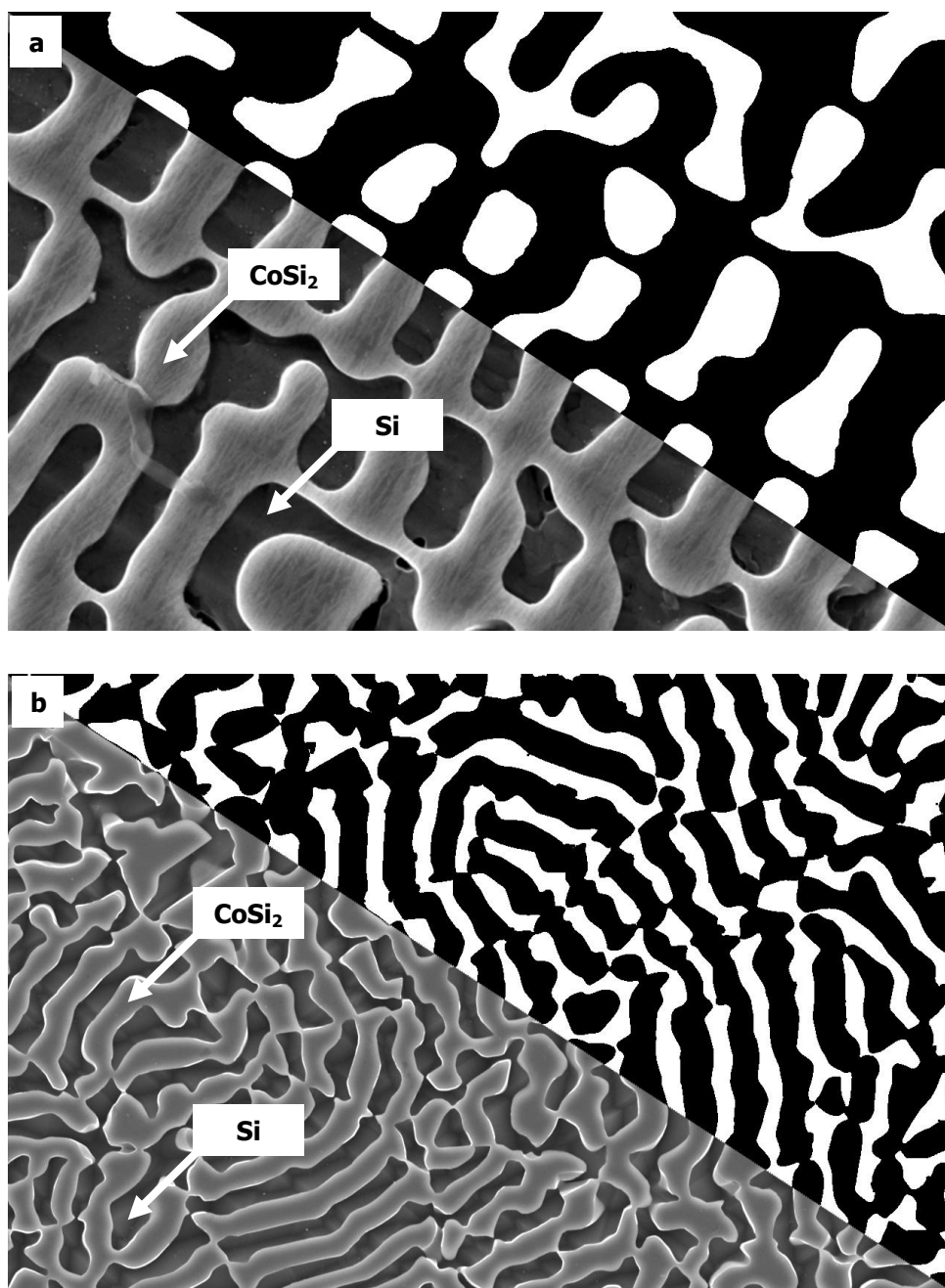


Rys. 49. Morfologia wytrawionej powierzchni próbki C2/PP4 (przekrój poprzeczny) w obszarze /3/ (rys. 30b).



Rys. 50. Panoramy powierzchni próbek: a) B5/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /I/ (rys. 28b); b) C1/PP3 (przekrój poprzeczny) w obszarze /I/ (rys. 30b).

Na podstawie cyfrowej analizy obrazów binarnych SEM powierzchni badanych próbek stwierdzono, że faza CoSi_2 stanowi ok. 60% udziału objętościowego kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si, bez względu na zastosowaną technikę krystalizacji kierunkowej podczas procesu otrzymywania próbek. Na rys. 51a przedstawiono obraz binarny wybranej próbki otrzymanej techniką Bridgmana, na którym faza CoSi_2 (kolor czarny) stanowi 61,9% udziału badanej powierzchni. Odpowiednio na rys. 51b przedstawiono obraz binarny wybranej próbki otrzymanej techniką Czochralskiego. Faza CoSi_2 (kolor czarny) stanowi w tym przypadku 64,6% udziału powierzchniowego.



Rys. 51. Obrazy binarne SEM powierzchni próbki: a) B6/PP2 (przekrój poprzeczny) w obszarze /4/ (rys. 28b); b) C2/PP3 (przekrój poprzeczny) z obszaru /5/ (rys. 30b).

8.5. Dyskusja wyników badań

Z przeprowadzonych badań metalograficznych wynika, iż warunkiem otrzymania kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury techniką Bridgmana jest zastosowanie podczas procesu krystalizacji prędkości opuszczania $v = 0,2 \div 10 \text{ mm/min}$ przy wartości gradientu temperatury równej ok. 170 K/cm . Kompozyt $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ wykazuje w tym przypadku nieregularny perkolowany typ mikrostruktury. Mikrofotografie wykonane w płaszczyźnie prostopadłej do osi wzrostu pokazują, iż morfologia ma charakter kanałów krzemowych o nieregularnym przekroju poprzecznym wbudowanych w osnowę fazy CoSi_2 (rys. 37 i 38 oraz rys. 39 i 40). Przy zastosowaniu prędkości $v < 0,2 \text{ mm/min}$ mikrostruktura badanego kompozytu ma charakter niejednorodny (rys. 34 i 35).

W przypadku próbek o jednorodnym perkolowanym typie mikrostruktury zaobserwowano, charakterystyczne dla techniki Bridgmana, zaburzenia jednorodności morfologii w obszarach, mających bezpośredni kontakt ze ściankami tygla podczas krystalizacji wlewka (rys. 41 i 42). W obszarach tych ma miejsce radialne odprowadzanie ciepła przez ścianki tygla, co znacząco wpływa na mikrostrukturę otrzymywanej eutektyki.

Opisane wydzielenia fazy CoSi_2 , zaobserwowane w dolnych, stożkowych częściach wlewków stanowią kryształy pierwotne tej fazy (rys. 33). Pojawienie się kryształów pierwotnych jednej z faz może być spowodowane przesunięciem składu chemicznego roztworu-roztopu w kierunku składów pod- lub nadeutektycznych [128]. W takim przypadku krystalizacja przebiega poza strefą sprzężonego wzrostu (rys. 1). Zjawisko takie może być wynikiem utrudnionego procesu homogenizacji roztworu (fazy ciekłej) w tej części tygla, bądź też wynikiem ubytku jednego ze składników podczas procesu topienia wsadu, czego przyczyną jest często występująca różnica wartości prężności par topionych substancji. W przypadku eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ (rys. 14) pojawienie się kryształów pierwotnych fazy CoSi_2 świadczy o przesunięciu składu chemicznego roztworu w kierunku składów podeutektycznych, spowodowane niedoborem krzemu. Należy jednak wykluczyć różnicę prężności par składników jako przyczynę ubytku krzemu podczas topienia wsadu. W takim przypadku wartość prężności par krzemu musiałaby być znacznie wyższa niż wartość prężności par kobaltu, podczas gdy wartości te są zbliżone. Prężność par ma wartość $1,0 \text{ Pa}$ odpowiednio dla krzemu

w temperaturze 1635°C i dla kobaltu w temperaturze 1517°C [135]. Obserwacje metalograficzne dowodzą jednak, iż kryształy pierwotne fazy CoSi_2 o nieregularnym kształcie w obszarze /1/ (rys. 28a), przybierają charakter regularny w obszarach /2/ i /3/. W obszarach tych następuje przejście od kryształów pierwotnych CoSi_2 do jednorodnej zorientowanej eutektyki CoSi_2 -Si, poprzez stopniowe zmniejszanie poprzecznych rozmiarów kryształów pierwotnych fazy CoSi_2 (rys. 33a), spowodowane wyczerpaniem się nadmiarowego kobaltu kosztem krzemu.

Próbki otrzymane techniką Czochralskiego wykazują zorientowany typ mikrostruktury przy zastosowaniu prędkości wyciągania z zakresu $v = 0,1 \div 0,7$ mm/min i prędkości obrotowej $v_r = 15$ obr/min. Kompozyt CoSi_2 -Si otrzymany tą techniką również odznacza się nieregularnym perkolowanym typem mikrostruktury (rys. 35 i 36 oraz rys. 37 i 48). W tym przypadku jednorodny charakter morfologii zaobserwowano jednak w całej objętości otrzymanych próbek. Wyjątek stanowią jedynie dolne, końcowe części kryształów w miejscu ich oderwania od powierzchni stopionego wsadu w końcowym etapie krystalizacji (rys. 49).

W obszarze szyjki kryształów kompozyt również odznacza się jednorodnym perkolowanym typem mikrostruktury. Dyspersja faz eutektycznych jest jednak znacznie większa, niż w pozostałych częściach kryształów (rys. 44). Przemawia za tym wyższa prędkość wyciągania, v , kryształu podczas tworzenia szyjki, co może świadczyć o istnieniu zależności między prędkością v , a rozmiarem mikrostruktury w przypadku badanych próbek.

Próbki otrzymane techniką Czochralskiego charakteryzuje znacznie większa jednorodność pod względem mikrostruktury w odniesieniu do próbek otrzymanych techniką Bridgmana. Jest to uzależnione od charakteru samej techniki krystalizacji. Brak kontaktu ze ściankami tygła sprawia, iż w obszarach bliskich krawędzi zewnętrznym próbek nie występują zaburzenia jednorodności mikrostruktury, które, w przypadku próbek otrzymanych techniką Bridgmana, sięgają na odległość ok. 1,0 mm od obwodu wlewka w kierunku jego osi pionowej (rys. 50).

Na podstawie cyfrowej analizy obrazów binarnych SEM powierzchni badanych próbek stwierdzono, że bez względu na zastosowaną technikę krystalizacji kierunkowej faza CoSi_2 stanowi ok. 60% udziału objętościowego kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si.

9. METODY IDENTYFIKACJI OTRZYMANYCH PRÓBEK

9.1. Rentgenowska analiza składu fazowego

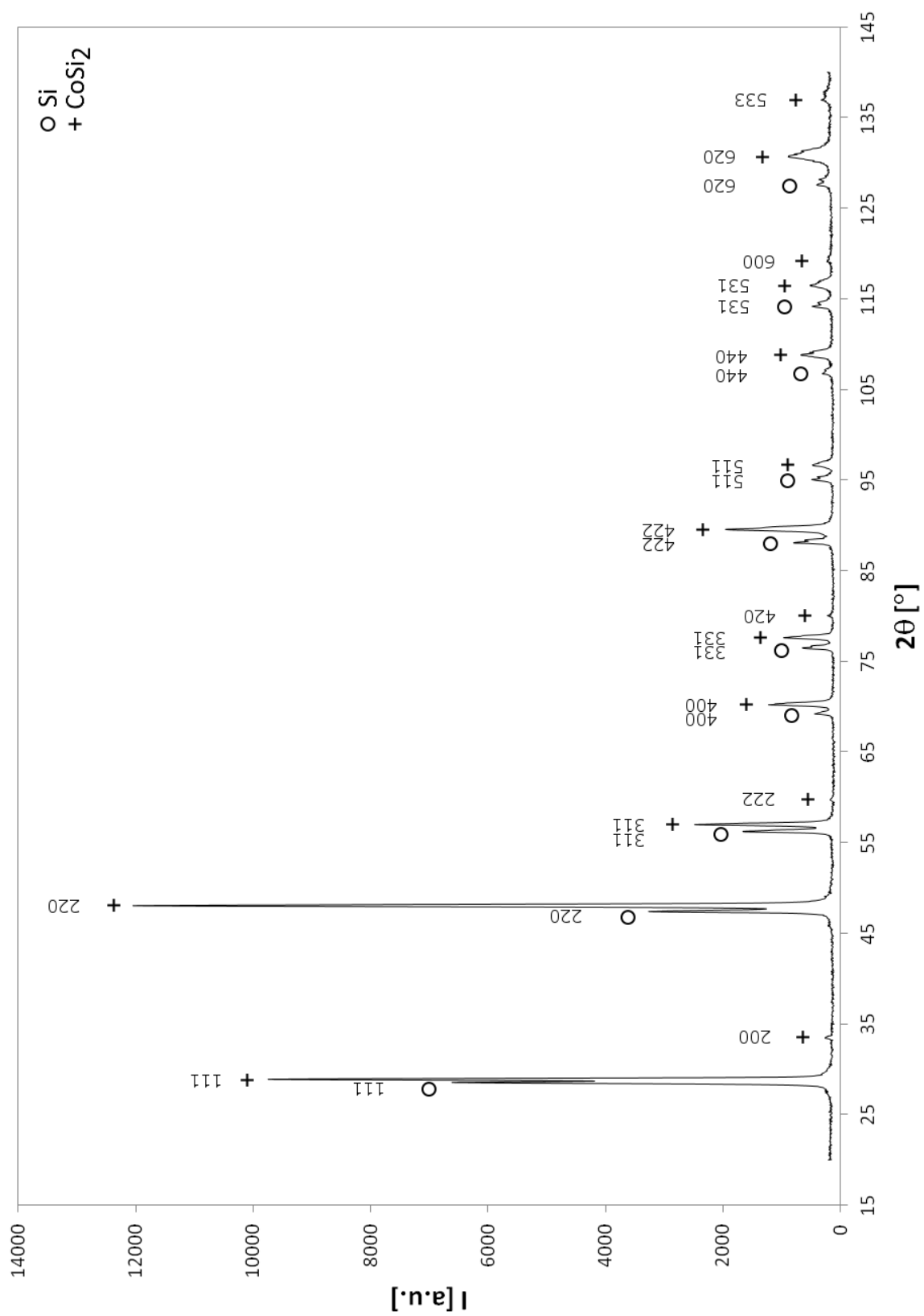
9.1.1. Metodyka badań

Rentgenowska jakościowa analiza fazowa próbek, otrzymanych wyżej opisanymi technikami, przeprowadzona została przy użyciu polikrystalicznego dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW 1130, wyposażonego w grafitowy monochromator na wiązce ugiętej. Wszystkie pomiary były prowadzone przy wartościach napięcia $U = 40$ kV oraz natężenia prądu $I = 20$ mA, z wykorzystaniem anody miedzianej o długości fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda_{Cu} = 1,54056$ Å.

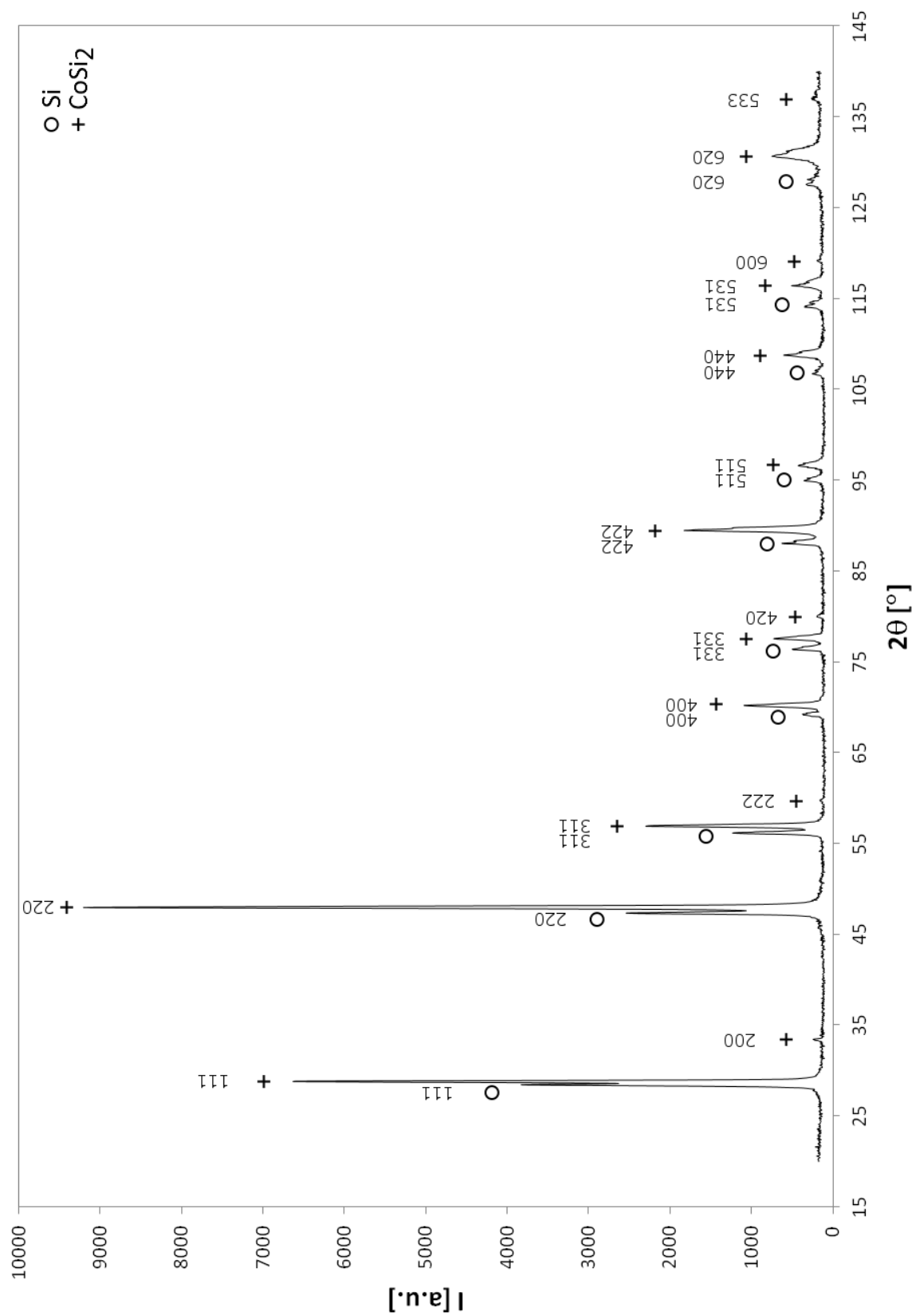
Próbki pobrane do badań pochodziły z poszczególnych części wlewków, otrzymanych techniką Bridgmana (rys. 26) oraz kryształów, otrzymanych techniką Czochralskiego (rys. 27). Badaniom poddano zatem próbki B1/PP1-B8/PP4 i B1/PD-B8/PD oraz C1/PP1-C2/PP4 i C1/PD-C2/PD. Tak szczegółowa analiza miała na celu, oprócz samej identyfikacji faz, zbadanie dodatkowo wszystkich otrzymanych próbek pod względem jednorodności składu fazowego. Lite próbki rozcierano przy pomocy moździerza agatowego, a następnie umieszczano w odpowiednio przygotowanej kuwecie, zamocowanej na goniometrze dyfraktometru. Pomiaru dokonywano w zakresie kąta 2θ od 20° do 140° z krokiem zliczania $0,05^\circ$. Czas ekspozycji, przypadający na jeden krok, wynosił 10 s.

9.1.2. Wyniki badań

Dla każdej badanej próbki wykonano dyfraktogram, który stanowił podstawę identyfikacji występujących faz. Wyniki badań porównano z danymi zamieszczonymi w bazie danych PDF (Powder Diffraction File) opracowaną przez ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Przykładowe dyfraktogramy próbek, zaprezentowano na rys. 52 i 53. Jakościowa analiza rentgenowska pozwoliła stwierdzić we wszystkich badanych próbkach obecność dwóch faz: Si (ICDD PDF 00-027-1402) oraz CoSi_2 (ICDD PDF 00-038-1449).



Rys. 52. Dyfraktogram próbki B6/PP2.



Rys. 53. Dyfraktogram próbki C2/PP3.

9.2. Mikroanaliza rentgenowska

9.2.1. Metodyka badań

Punktowa mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego występujących faz w otrzymanych próbkach przeprowadzona została przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-6480 firmy JEOL, wyposażonego w przystawkę EDXS. Wszystkie pomiary prowadzono przy wartościach napięcia przyspieszającego $U = 20$ kV. Czas ekspozycji dla każdego pomiaru wynosił 50 s.

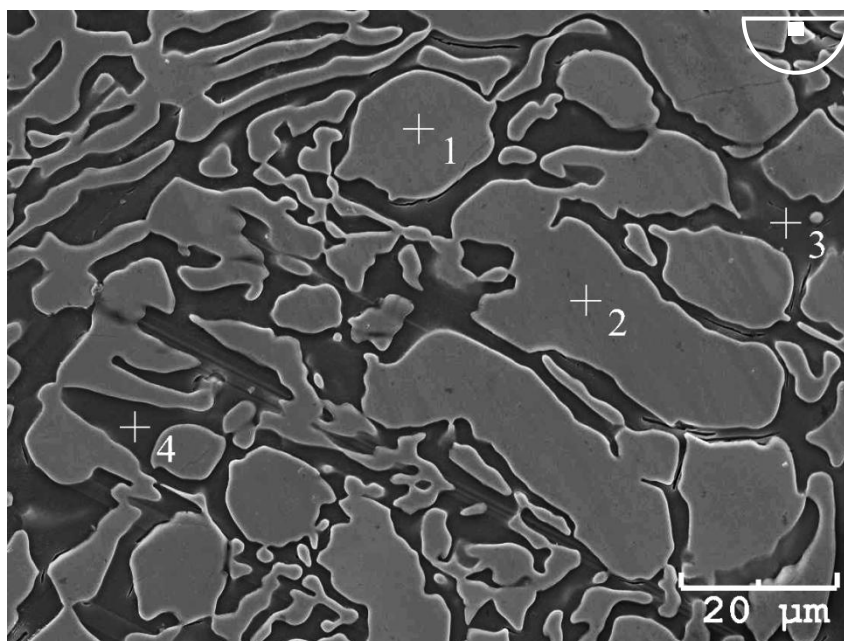
Przedmiotem badań były próbki B1/PP1-B8/PP4 oraz próbki C1/PP1-C2/PP4. Pomiarów dokonywano, podobnie jak w przypadku badań metalograficznych, w obszarach wskazanych na schematach odpowiednio z rys. 28b i 30b.

Ponieważ badany kompozyt zbudowany jest z fazy CoSi_2 oraz fazy Si, skład chemiczny tych faz powinien odpowiadać wartościom wynikającym z diagramu fazowego Co-Si (rys. 14). Wynika stąd, że kompozyt powinien być zbudowany z fazy CoSi_2 o składzie chemicznym, wynoszącym odpowiednio 33,3% at. Co i 66,7% at. Si oraz fazy krzemu (100% at. Si). Przeprowadzona mikroanaliza rentgenowska miała na celu identyfikację obu faz na obrazach SEM poprzez określenie zawartości Co i Si w obszarach różniących się jasnością. Mając na uwadze fakt, iż pomiar dokonywany powyższą techniką obarczony jest znaczną niepewnością, badania te prowadzone były jedynie w celu potwierdzenia wyników badań rentgenowskiej analizy składu fazowego.

9.2.2. Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Bridgmana

Przeprowadzone badania próbek B1/PP1-B8/PP4 pozwoliły zidentyfikować fazy CoSi_2 oraz Si, obserwowane na obrazach SEM w postaci jasnych i ciemnych obszarów. Obrazy SEM wybranych powierzchni próbek wraz z naniesionymi punktami, w których dokonano pomiaru, przedstawiono na rys. 54-57. Odpowiednio w tabelach 6-9 zestawiono zawartości pierwiastków Co i Si w badanych punktach.

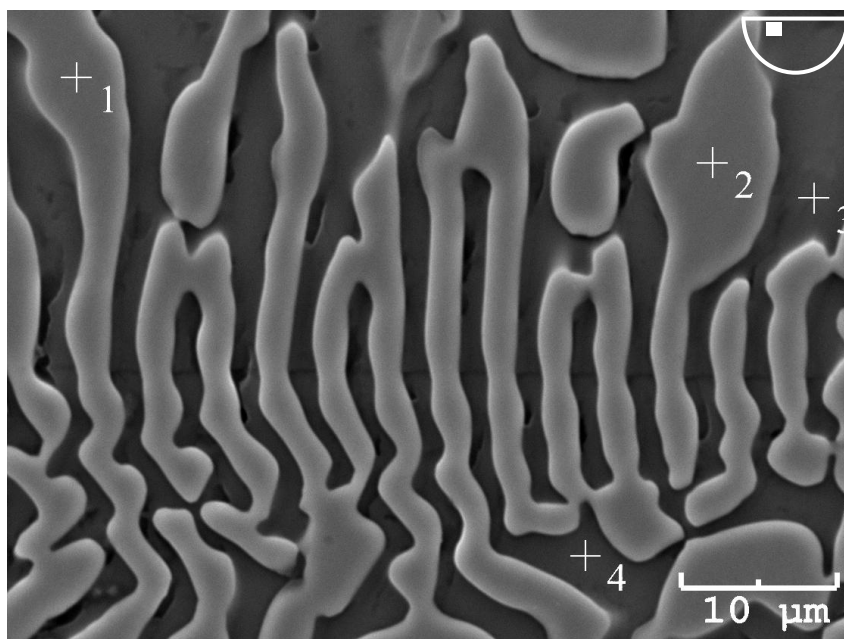
W oparciu o przedstawione wyniki badań w punktach 1 i 2 zidentyfikowano fazę CoSi_2 , natomiast w punktach 3 i 4 fazę Si. W punktach 3 i 4 stwierdzono występowanie śladowych ilości Co.



Rys. 54. Morfologia powierzchni próbki B1/PP3 w obszarze /3/ (rys. 28b), w którym wykonano mikroanalizę rentgenowską.

Tabela 6. Zawartość Co i Si w wybranych punktach próbki z rys. 54.

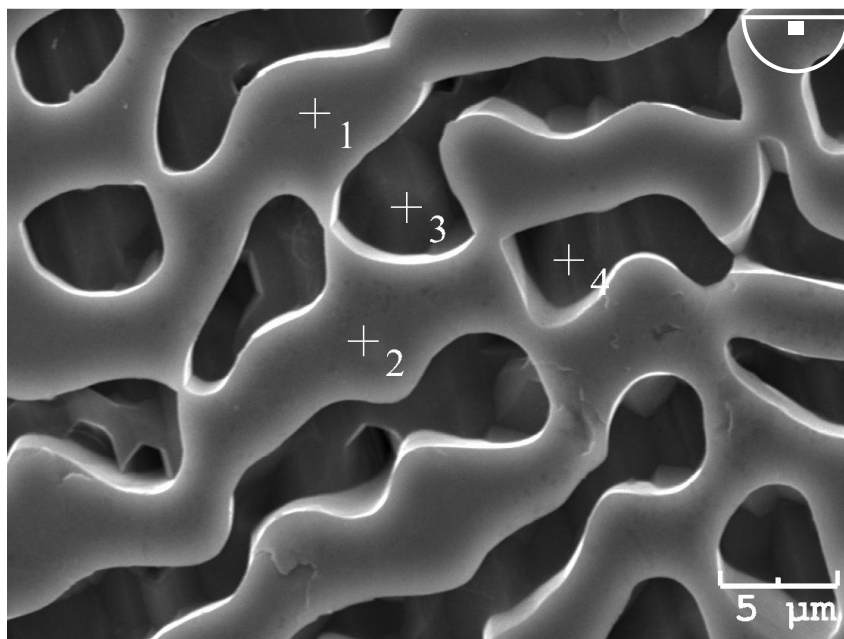
Punkt	Zawartość pierwiastka [% at.]	
	Co	Si
1	25,5	74,5
2	26,4	73,6
3	2,9	97,1
4	1,6	98,4



Rys. 55. Morfologia powierzchni próbki B2/PP2 w obszarze /2/ (rys. 28b), w którym wykonano mikroanalizę rentgenowską.

Tabela 7. Zawartość Co i Si w wybranych punktach próbki z rys. 55.

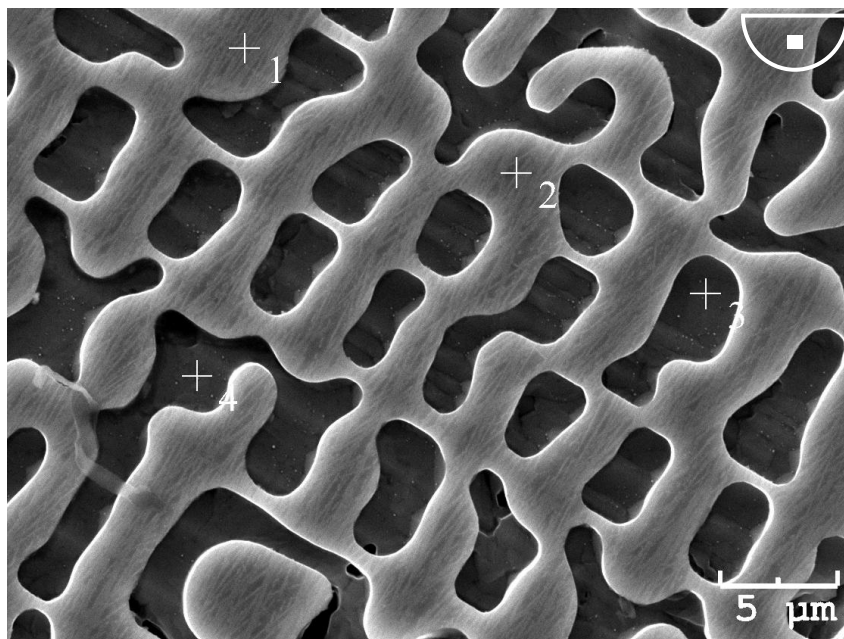
Punkt	Zawartość pierwiastka [% at.]	
	Co	Si
1	27,6	72,4
2	26,9	73,1
3	0,9	99,1
4	0,5	99,5



Rys. 56. Morfologia powierzchni próbki B3/PP3 w obszarze /3/ (rys. 28b), w którym wykonano mikroanalizę rentgenowską.

Tabela 8. Zawartość Co i Si w wybranych punktach próbki z rys. 56.

Punkt	Zawartość pierwiastka [% at.]	
	Co	Si
1	29,9	70,1
2	30,2	69,8
3	0,1	99,9
4	0,2	99,8



Rys. 57. Morfologia powierzchni próbki B6/PP2 w obszarze /4/ (rys. 28b), w którym wykonano mikroanalizę rentgenowską.

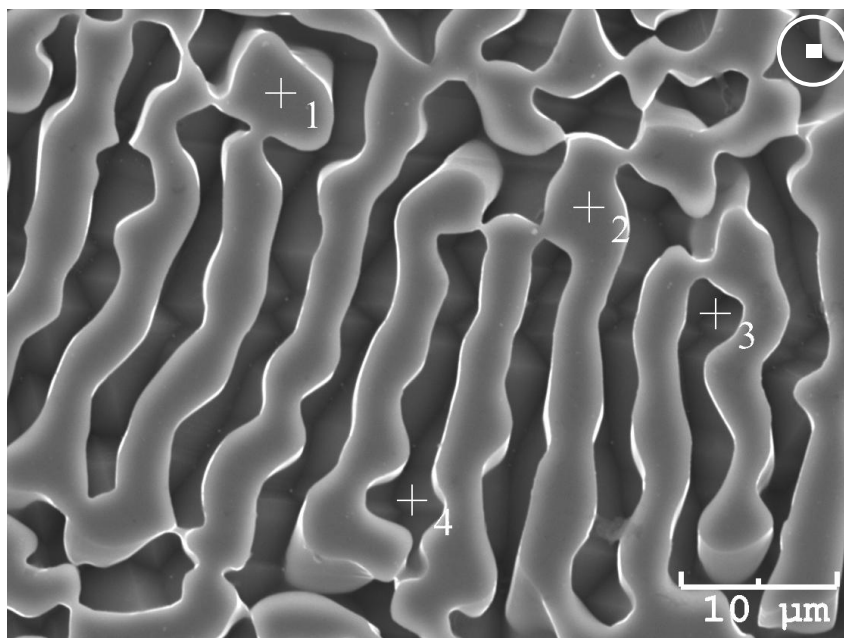
Tabela 9. Zawartość Co i Si w wybranych punktach próbki z rys. 57.

Punkt	Zawartość pierwiastka [% at.]	
	Co	Si
1	28,8	71,2
2	29,9	70,1
3	0,7	99,3
4	0,6	99,4

9.2.3. Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Czochralskiego

Mikroanaliza rentgenowska próbek C1/PP1-C2/PP4 pozwoliła zidentyfikować obszary, w których występuje faza CoSi_2 oraz faza Si na obrazach SEM badanych powierzchni. Przykładowe mikrofotografie badanych powierzchni tych próbek przedstawiono na rys. 58 i 59, natomiast skład chemiczny w badanych punktach zestawiono odpowiednio w tabelach 10 i 11.

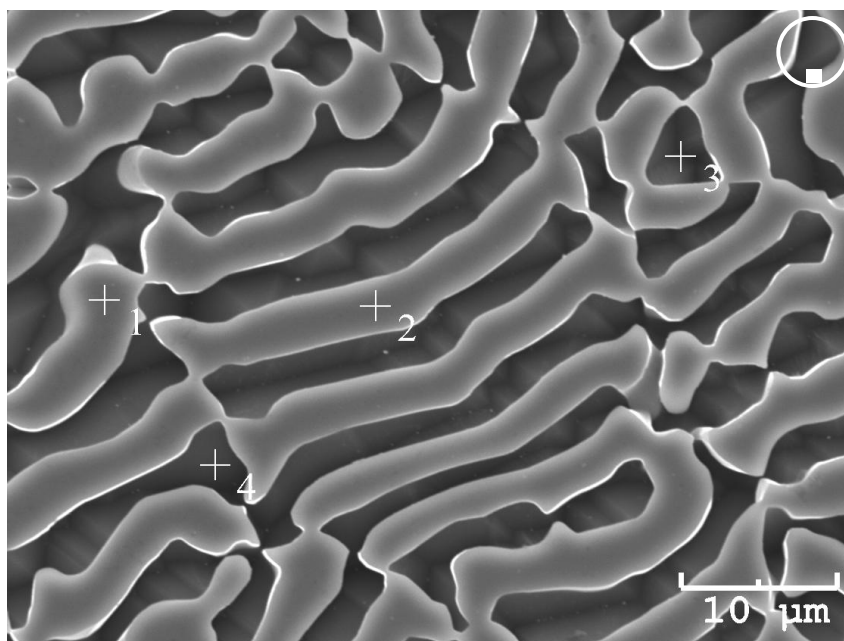
W oparciu o przedstawione wyniki badań w punktach 1 i 2 zidentyfikowano fazę CoSi_2 , natomiast w punktach 3 i 4 fazę Si. W punktach 3 i 4 stwierdzono występowanie śladowych ilości pierwiastka Co, podobnie jak w przypadku próbek otrzymanych techniką Bridgmana.



Rys. 58. Morfologia powierzchni próbki C1/PP2 w obszarze /3/ (rys. 30b), w którym wykonano mikroanalizę rentgenowską.

Tabela 10. Zawartość Co i Si w wybranych punktach próbki z rys. 58.

Punkt	Zawartość pierwiastka [% at.]	
	Co	Si
1	27,7	72,3
2	26,5	73,5
3	0	100
4	0,1	99,9



Rys. 59. Morfologia powierzchni próbki C2/PP3 w obszarze /5/ (rys. 30b), w którym wykonano mikroanalizę rentgenowską.

Tabela 11. Zawartość Co i Si w wybranych punktach próbki z rys. 59.

Punkt	Zawartość pierwiastka [% at.]	
	Co	Si
1	27,2	72,8
2	30,5	69,5
3	2	98
4	1,4	98,6

9.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

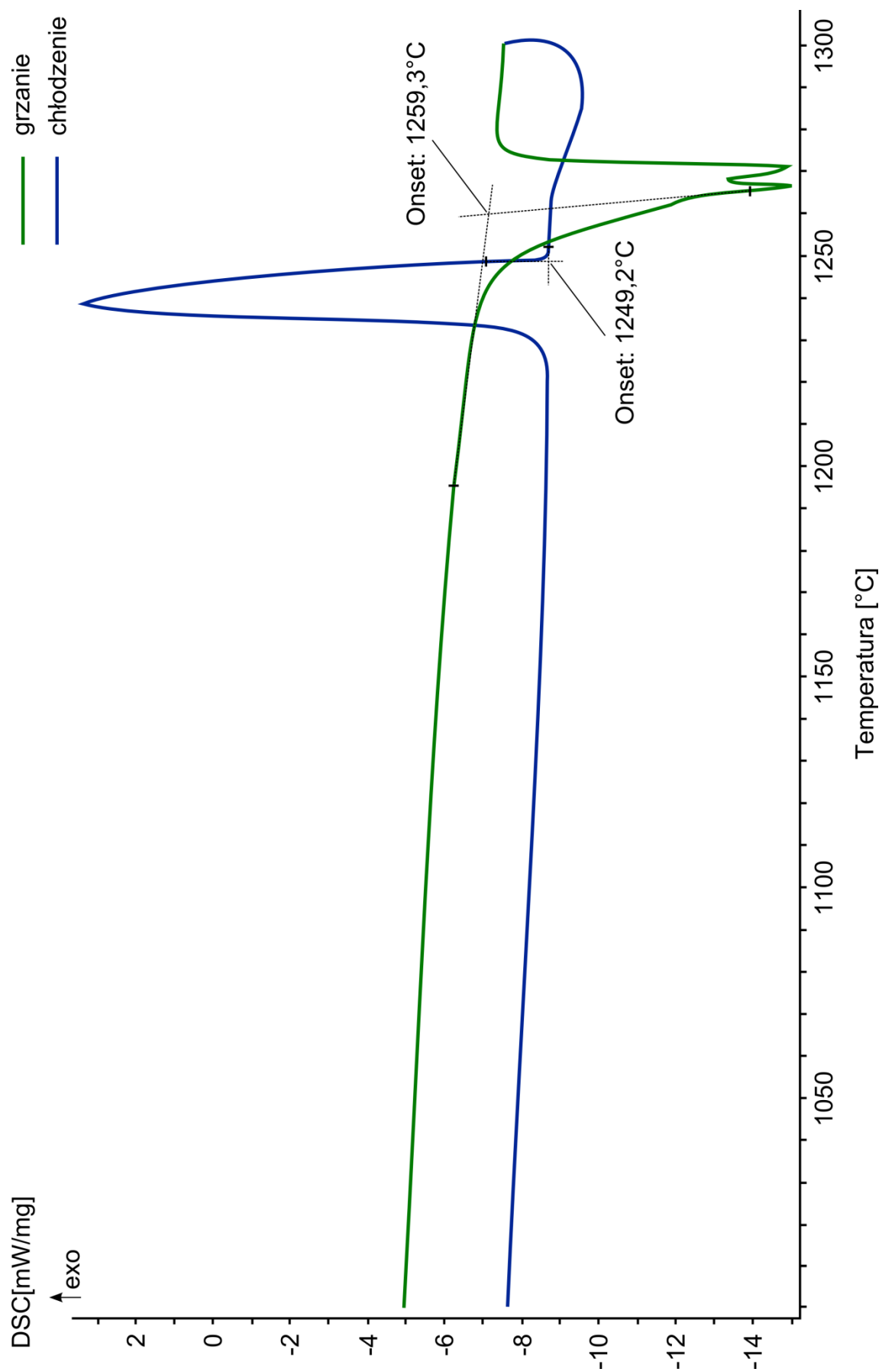
9.3.1. Metodyka badań

Badania DSC otrzymanych próbek prowadzone były z wykorzystaniem analizatora STA 449 F1 Jupiter firmy NETZSCH w Zakładzie Technologii Monokryształów Tlenkowych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Analiza prowadzona była w zakresie temperatur 20÷1300°C. Masy próbek wynosiły ok. 12 g. Próbki pobrane do badań pochodziły z poszczególnych części wlewków pokazanych schematycznie na rys. 26 i kryształów pokazanych schematycznie na rys. 27. Badaniom poddano zatem próbki B1/PP1-B8/PP4 i B1/PD-B8/PD oraz C1/PP1-C2/PP4 i C1/PD-C2/PD.

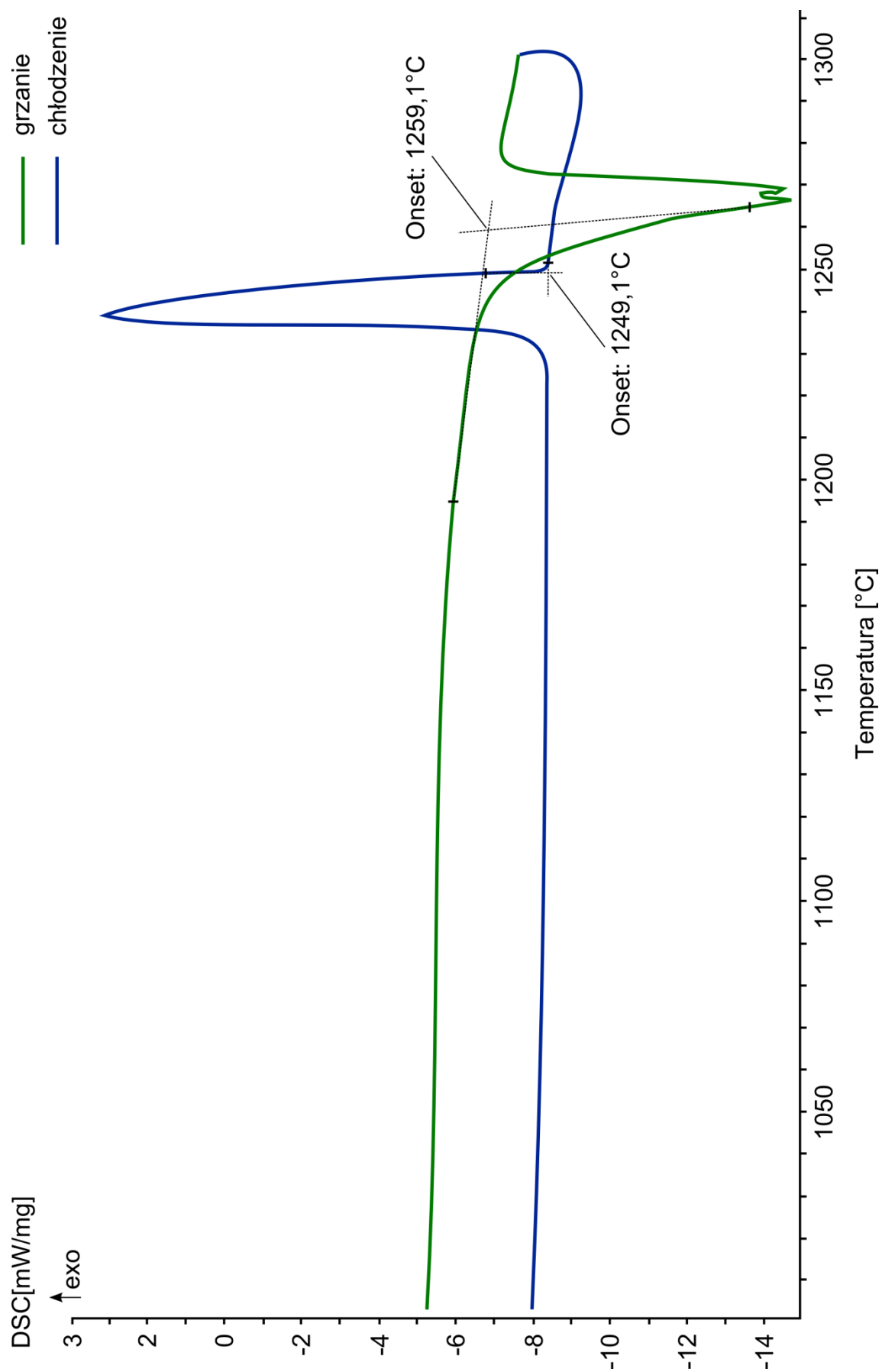
Celem badań było potwierdzenie składu eutektycznego otrzymanych próbek poprzez wyznaczenie temperatury eutektycznej.

9.3.2. Wyniki badań

Dla wszystkich badanych próbek zarejestrowano krzywe DSC podczas ogrzewania i chłodzenia. Przebieg krzywych DSC dla wybranych próbek przedstawiono odpowiednio na rys. 60 i 61. Na krzywych zarejestrowanych podczas grzania, jak również na krzywych zarejestrowanych podczas chłodzenia występuje tylko jedna przemiana fazowa. Temperatury (ONSET) początku reakcji endotermicznej podczas grzania wynoszą w obu przypadkach ok. 1259°C. Temperatury (ONSET) początku reakcji egzotermicznej podczas chłodzenia z kolei ok. 1249°C.



Rys. 60. Krzywe DSC próbki B3/PP3.



Rys. 61. Krzywe DSC próbki C1/PP2.

9.4. Pomiar parametru sieciowego

9.4.1. Metodyka badań

Parametr sieciowy faz CoSi_2 i Si otrzymanych próbek wyznaczony został analitycznie metodą ekstrapolacji w oparciu o dyfraktogramy próbek zarejestrowane do celów rentgenowskiej analizy składu fazowego. Parametry sieciowe faz składowych badanego kompozytu wyznaczone zostały dla próbek B1/PP1-B8/PP4 oraz C1/PP1-C2/PP4. Z uwagi na fakt, iż obie fazy krystalizują w układzie regularnym, do obliczenia parametru sieciowego, a_0 , tych faz stosowano równanie kwadratowe zmodyfikowane dla układu regularnego w postaci [136]:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (28)$$

Celem minimalizacji niepewności pomiarowej parametru sieciowego, jego wartość w przypadku obu badanych faz wyznaczano na podstawie wysokokątowych linii dyfrakcyjnych o wskaźnikach 511, 440, 531 i 620 (rys. 52 i 53). Otrzymane dla poszczególnych refleksów wartości a_0 ekstrapolowano następnie liniowo w funkcji Nelsona-Rileya (N-R) [136]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right) \quad (29)$$

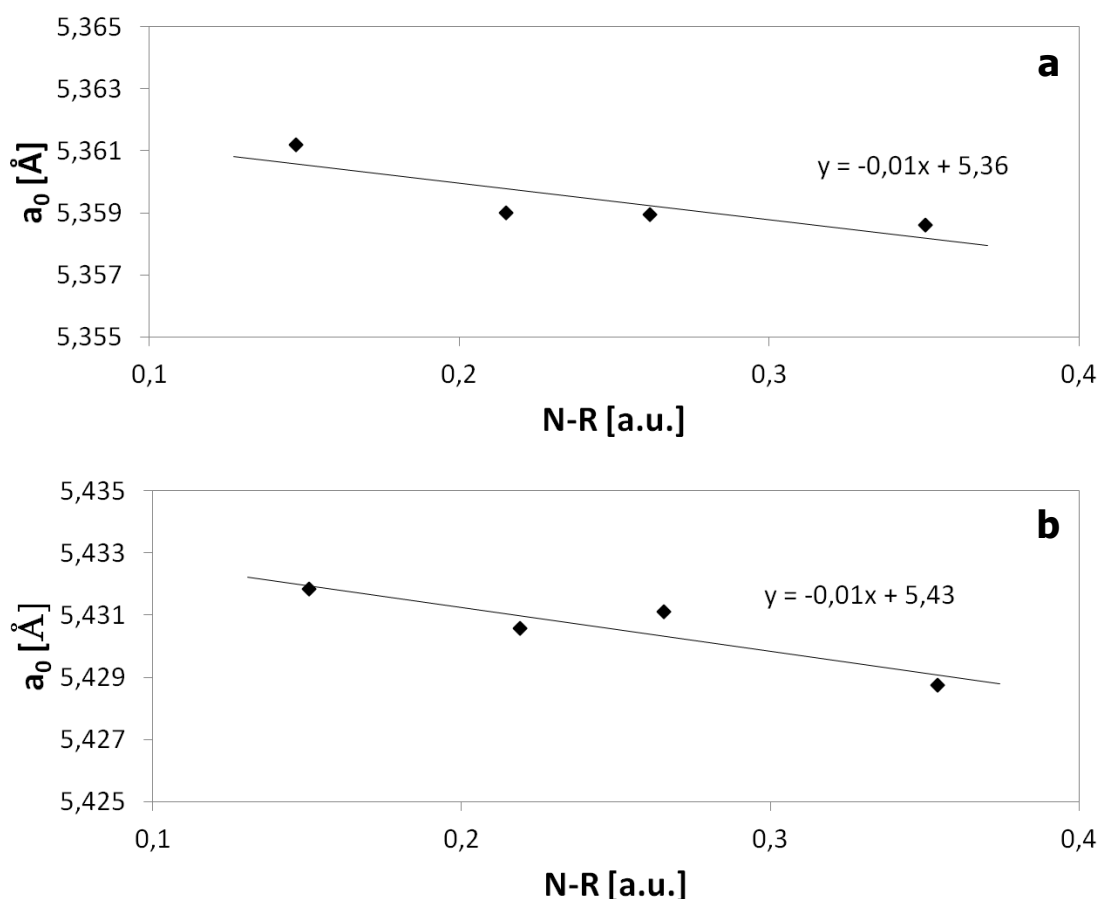
do wartości zerowej, tj. do kąta $\theta = 90^\circ$. Stwierdzono, że funkcja ekstrapolacyjna N-R wykazuje charakter liniowy dla kątów $\theta > 30^\circ$, co uzasadnia wybór wymienionych powyżej linii dyfrakcyjnych. Niepewność wartości parametru sieciowego wyznaczano metodą regresji liniowej.

Celem badań była identyfikacja faz składowych badanego kompozytu poprzez porównanie wartości wyznaczonych parametrów sieciowych z danymi zamieszczonymi w kartotekach ICDD.

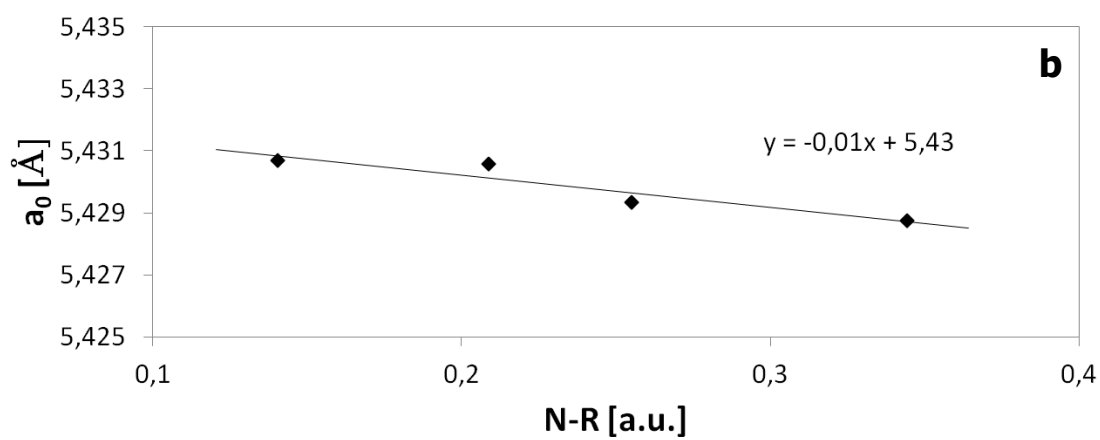
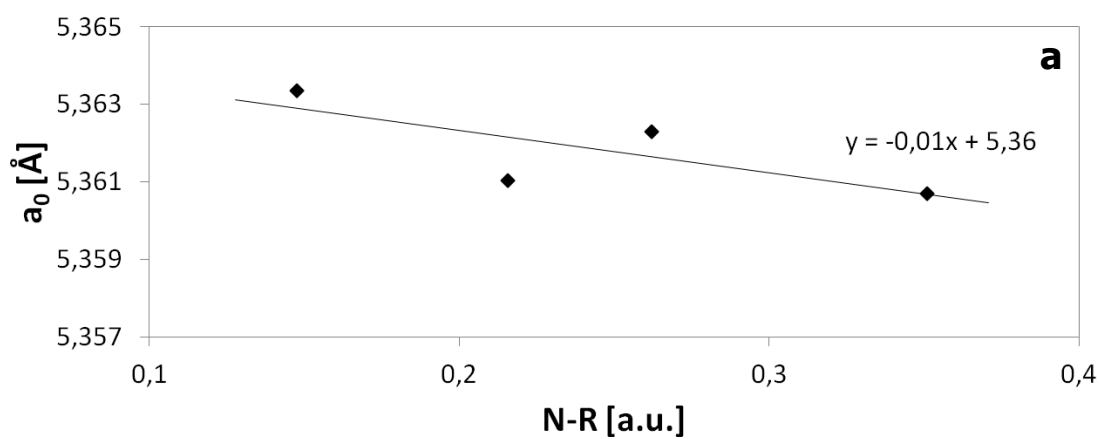
9.4.2. Wyniki badań

Dla obu faz składowych wszystkich badanych próbek kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ sporządzono krzywe ekstrapolacyjne, na bazie których wyznaczono ich parametry sieciowe, a_0 . Parametr sieciowy w każdym przypadku określono z precyzją $0,01 \text{ \AA}$, która jest wystarczająca dla celów identyfikacyjnych. Niepewność określono metodą regresji liniowej.

Dla każdej badanej próbki parametr sieciowy fazy CoSi_2 równy jest $5,36 \text{ \AA}$, parametr sieciowy fazy Si z kolei $5,43 \text{ \AA}$. Wartości te są zgodne z danymi zamieszczonymi w kartotekach ICDD: PDF 00-038-1449 (CoSi_2) oraz PDF 00-027-1402 (Si). Przykładowe krzywe ekstrapolacyjne faz wybranych próbek przedstawiono na rys. 62 i 63. W pracach własnych [137-139] przedstawiono wyniki badań zmiany parametru sieciowego wzdłuż osi wzrostu próbek kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.



Rys. 62. Krzywe ekstrapolacyjne: a) fazy CoSi_2 , b) fazy Si, próbki B5/PP2.



Rys. 63. Krzywe ekstrapolacyjne: a) fazy CoSi_2 , b) fazy Si, próbki C2/PP2.

9.5. Dyskusja wyników badań

Na podstawie rentgenowskiej analizy składu fazowego stwierdzono występowanie faz CoSi_2 oraz Si we wszystkich badanych próbkach. Przeprowadzone badania dowiodły jednocześnie, iż otrzymane wlewki i kryształy cechuje objętościowa jednorodność pod względem składu fazowego.

W oparciu o wyniki badań punktowej mikroanalizy rentgenowskiej powierzchni badanych próbek zidentyfikowano obszary występowania faz CoSi_2 oraz Si w badanym kompozycie. Stwierdzono występowanie powyższych faz we wszystkich otrzymanych próbkach, bez względu na zastosowaną technikę krystalizacji, bądź obserwowany charakter mikrostruktury.

Na krzywych DSC wszystkich badanych próbek zarejestrowano przejście fazowe w temperaturze bliskiej 1259°C . Z badań przeprowadzonych przez autorów [119, 120] wynika, że temperatura ta odpowiada temperaturze eutektycznej kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$. Na podstawie przeprowadzonej różnicowej kalorymetrii skaningowej potwierdzono zatem skład eutektyczny otrzymanych próbek.

Wartości parametrów sieciowych faz występujących w badanych próbkach odpowiadają fazom CoSi_2 oraz Si.

Przeprowadzone badania identyfikacji próbek otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego potwierdziły, iż otrzymano kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.

10. POMIAR PARAMETRU GEOMETRYCZNEGO λ

10.1. Metodyka badań

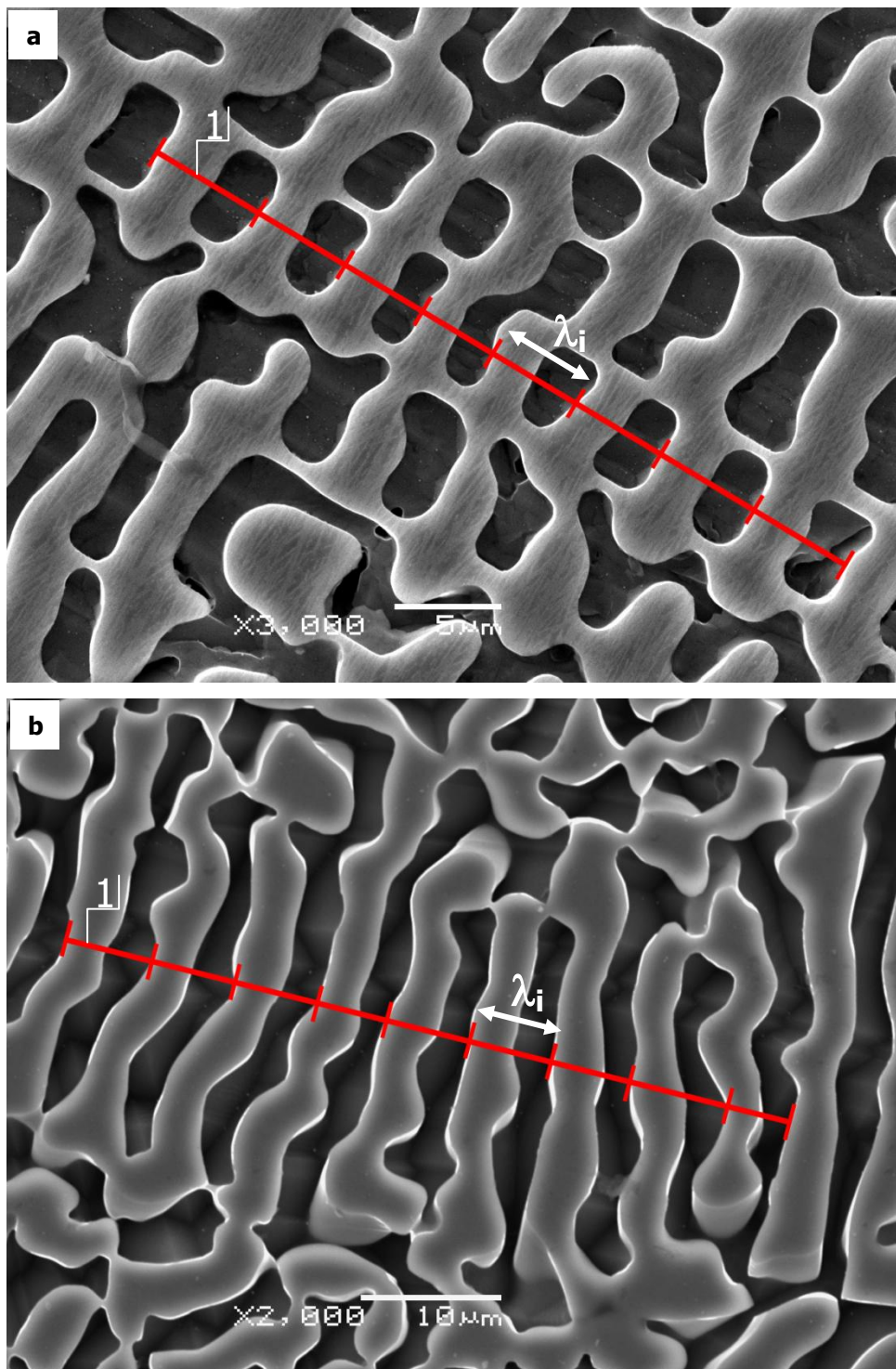
Pomiar parametru λ kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si prowadzony był metodą siecznych, zaproponowaną przez autorów pracy [140] do pomiaru parametru λ eutektyki płytkowej Al-CuAl₂. W pracach własnych [141-144] pomiaru wartości parametru λ eutektyki CoSi₂-Si dokonywano na przekrojach wzdłużnych próbek otrzymanych techniką Bridgmana. Autorzy prac [145, 146] dowodzą w swoich badaniach, iż pomiar dokonywany na przekrojach poprzecznych próbek jest bardziej rzetelny niż pomiar dokonywany na przekrojach wzdłużnych. Wartość λ w tym drugim przypadku może zależeć od kąta orientacji elementów mikrostruktury względem wypolerowanej płaszczyzny obserwacji. Stąd w niniejszej pracy pomiar parametru λ dokonywany był na przekrojach poprzecznych próbek wykazujących jednorodny perkolowany typ mikrostruktury. Badaniom poddane zostały wszystkie próbki otrzymane techniką Bridgmana jak i te otrzymane z wykorzystaniem techniki Czochralskiego.

Śród próbek otrzymanych techniką Bridgmana badaniom poddano powierzchnie próbek B3/PP3-B8/PP3 w obszarach /2/, /3/ i /4/ (rys. 28b). Na tej podstawie możliwe było wyznaczenie zależności między wartością parametru λ , a prędkością wyciągania, v , z uwagi na fakt, iż każda z powyższych próbek otrzymana została przy zastosowaniu innej prędkości v . Wyznaczenie podobnej zależności w przypadku próbek otrzymanych techniką Czochralskiego jest niemożliwe. Z badań metalograficznych wynika jednak, że w obszarze szyjki kryształów istnieje różnica dyspersji faz eutektycznych w odniesieniu do pozostałych części kryształów. Stąd pomiaru wartości parametru λ dokonano również w próbkach C1/PP1 i C2/PP1 oraz C1/PP3 i C2/PP3 w obszarach /1/-/5/ (rys. 30b).

Sposób pomiaru wartości parametru λ dla próbek otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego przedstawiono odpowiednio na rys. 64a i 64b. Parametr λ jest średnią najmniejszą odległością między elementami tej samej fazy. Z tego względu w obu przypadkach na mikrofotografię SEM badanego obszaru próbki nanoszono sieczną /1/ o znanej długości L , a następnie zliczano ilość punktów granicznych, n , będących

granicami faz CoSi_2/Si , które przecina sieczna $/1/$. Odległość między dwoma sąsiednimi punktami granicznymi stanowi próbkę, λ_i , mierzonego parametru. Dla danej siecznej wyznaczano próbkę λ_j mierzonego parametru, wg zależności:

$$\lambda_j = \frac{L}{n-1}. \quad (30)$$



Rys. 64. Sposób pomiaru parametru λ metodą siecznych [140] dla próbek otrzymanych techniką: a) Bridgmana; b) Czochralskiego.

Wartość oczekiwaną parametru λ dla każdej badanej próbki wyznaczano jako średnią arytmetyczną z prób λ_j , czyli:

$$\lambda = \frac{\sum_{j=1}^k \lambda_j}{k}, \quad (31)$$

przy $k = 30$. Pomiarów dokonywano w co najmniej 20 różnych obszarach dla każdej badanej próbki. W celu zbadania rozkładu wartości λ , wyznaczono również wartość odchylenia standardowego, σ_λ , z próby λ_j , wg zależności:

$$\bar{\sigma}_\lambda = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k (\lambda_j - \lambda)^2}{k(k-1)}}. \quad (32)$$

10.2. Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Bridgmana

Dla próbek B3/PP3-B8/PP3 wyznaczono wartości parametru λ oraz odchylenia standardowego σ_λ . Wyniki badań zestawiono w tabeli 12 wraz z wykazem prędkości wyciągania, ν , jakie zastosowano podczas krystalizacji każdej badanej próbki. Z przeprowadzonych badań widać, że wraz ze wzrostem prędkości wyciągania, ν , maleje wartość parametru λ . Przebieg zależności parametru λ od prędkości wyciągania, ν , przedstawiono na rys. 65. Wartość parametru λ badanego kompozytu związana jest z prędkością ν według zależności statystycznej:

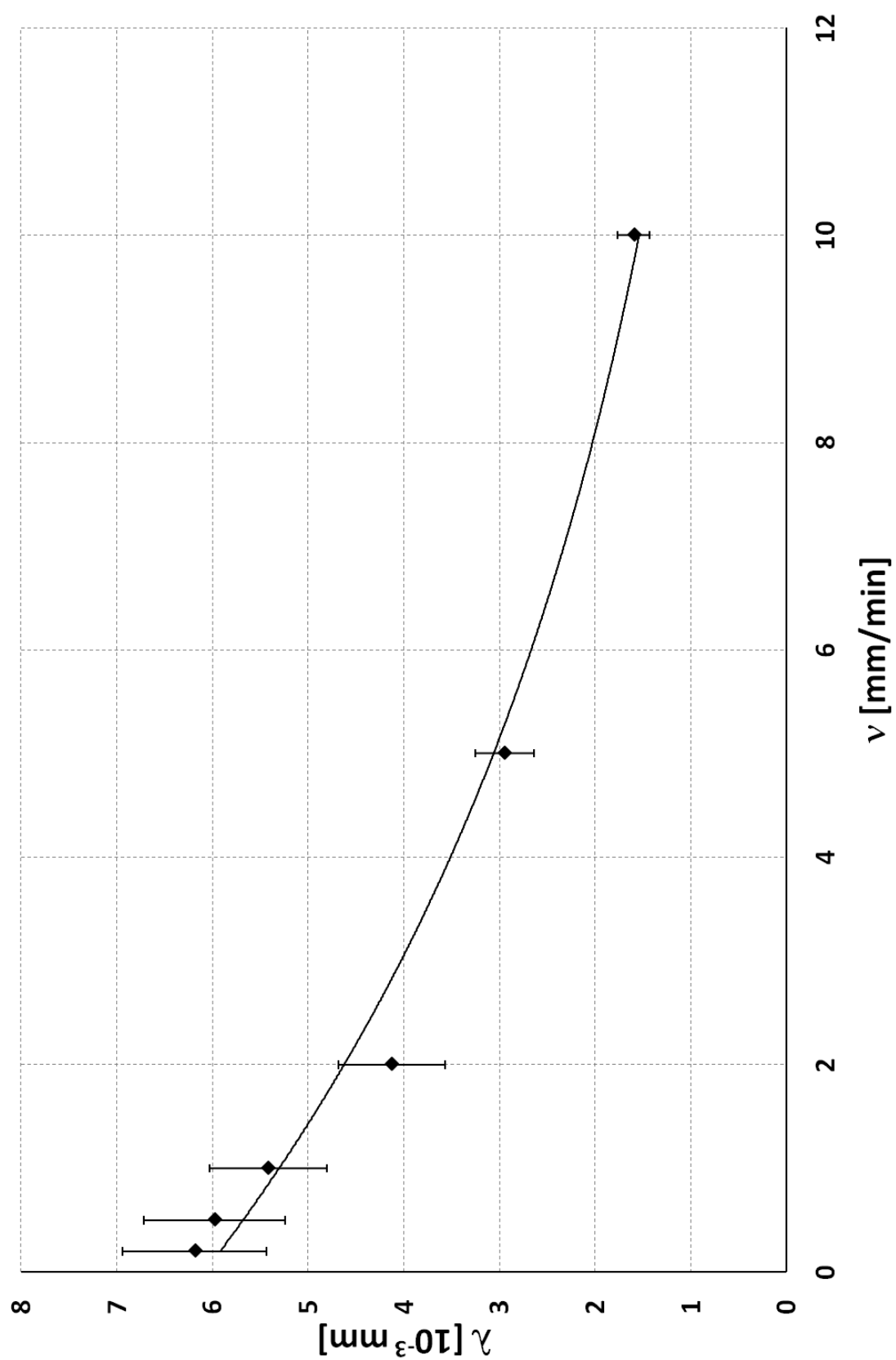
$$\lambda = 6,1 \cdot 0,87^\nu [10^{-3} \text{ mm}]. \quad (33)$$

Zależność powyższą wyznaczono metodą regresji wykładniczej w oparciu o uzyskane dane eksperymentalne. Wartość współczynnika determinacji ($R^2 = 0,98$) dla zastosowanego modelu świadczy o wysokim dopasowaniu krzywej teoretycznej do uzyskanych danych eksperymentalnych.

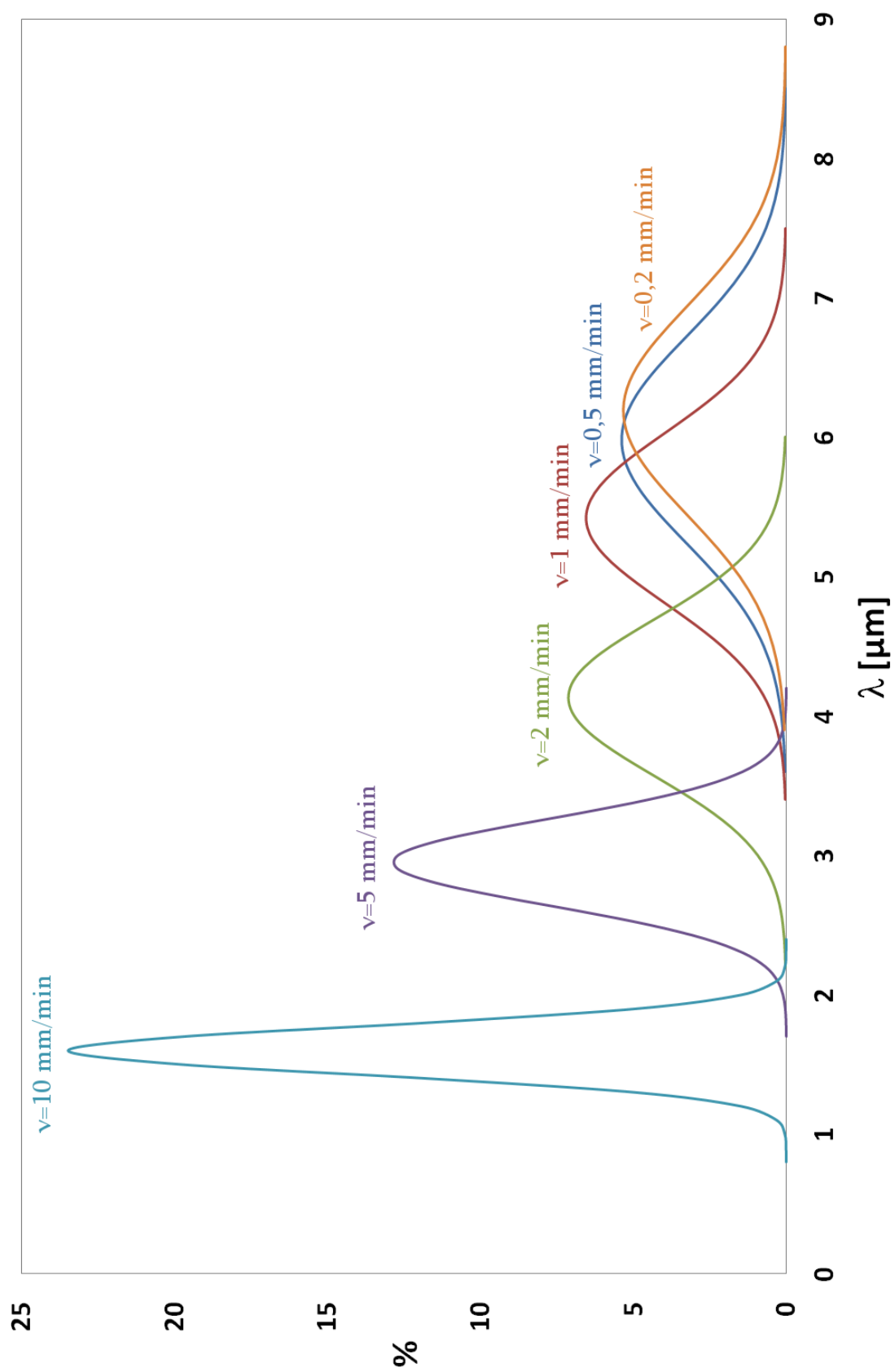
Z przeprowadzonych badań wynika również, że wraz ze wzrostem prędkości ν maleje wartość odchylenia standardowego σ_λ . Z tego względu dla każdej badanej próbki wykreślony został przebieg rozkładu Gaussa wartości λ . Rozkład normalny parametru λ w zależności od zastosowanej prędkości ν przedstawiono na rys. 66.

Tabela 12. Wartości parametru λ oraz odchylenia standardowego σ_λ dla próbek otrzymanych techniką Bridgmana.

Oznaczenie próbki	Prędkość wyciągania, ν [mm/min]	Parametr λ [10^{-3} mm]	Odchylenie standardowe, $\overline{\sigma_\lambda}$ [10^{-3} mm]
B3/PP3	0,2	6,19	0,75
B4/PP3	0,5	5,98	0,74
B5/PP3	1	5,42	0,61
B6/PP3	2	4,13	0,56
B7/PP3	5	2,95	0,31
B8/PP3	10	1,60	0,17



Rys. 65. Zależność parametru λ od prędkości wyciągania, v .



Rys. 66. Rozkład normalny wartości parametru λ w zależności od zastosowanej prędkości wyciągania, v .

10.3. Wyniki badań próbek otrzymanych techniką Czochralskiego

Dla próbek C1/PP1 i C2/PP1 oraz C1/PP3 i C2/PP3 również wyznaczono wartości parametru λ . Wyniki badań zestawiono w tabeli 13. Stwierdzono, że wartość λ , jest mniejsza dla próbek (C1/PP1 i C2/PP1) niż dla (C1/PP3 i C2/PP3). Wartości σ_λ dla każdej próbki są natomiast zbliżone.

Tabela 13. Wartości parametru λ oraz odchylenia standardowego σ_λ dla próbek otrzymanych techniką Czochralskiego.

Oznaczenie próbki	Parametr λ [10^{-3} mm]	Odchylenie standardowe, $\overline{\sigma_\lambda}$ [10^{-3} mm]
C1/PP1	4,83	0,51
C1/PP3	5,69	0,50
C2/PP1	4,78	0,49
C2/PP3	5,71	0,52

10.4. Dyskusja wyników badań

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono istnienie silnej zależności między parametrem geometrycznym λ kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si, a prędkością wyciągania, ν , zastosowaną podczas procesu krystalizacji techniką Bridgmana. Stwierdzono, że w zakresie prędkości wyciągania $\nu = 0,2 \div 10$ mm/min wartość parametru λ maleje wraz ze wzrostem zastosowanej prędkości ν . Parametr λ związany jest z prędkością ν zależnością statystyczną $\lambda = 6,1 \cdot 0,87^\nu [10^{-3} \text{ mm}]$.

Pomiar parametru λ pozwolił zauważyć również związek między odchyleniem standardowym σ_λ , a zastosowaną prędkością ν . Wraz ze wzrostem prędkości ν zmniejsza się wartość σ_λ , co może świadczyć o wzroście jednorodności mikrostruktury kompozytu CoSi₂-Si wraz ze wzrostem prędkości wyciągania ν . Zastosowanie wyższych prędkości ν podczas procesu krystalizacji pozwala uzyskać bardziej jednorodną mikrostrukturę badanego kompozytu.

Istnienie związku między parametrem λ kompozytu CoSi₂-Si, a zastosowaną prędkością wyciągania, ν , potwierdziły pomiary parametru λ próbek otrzymanych techniką Czochralskiego. Zaobserwowano bowiem mniejsze wartości parametru λ w obszarach szyjki kryształów, w odniesieniu do pozostałych części kryształów badanego kompozytu. Podczas tworzenia szyjki w przypadku próbek otrzymywanych techniką Czochralskiego prędkość wyciągania ν jest znacznie wyższa niż podczas pozostałych etapów krystalizacji, co uzasadnia otrzymanie mniejszych wartości parametru λ w tym obszarze próbek.

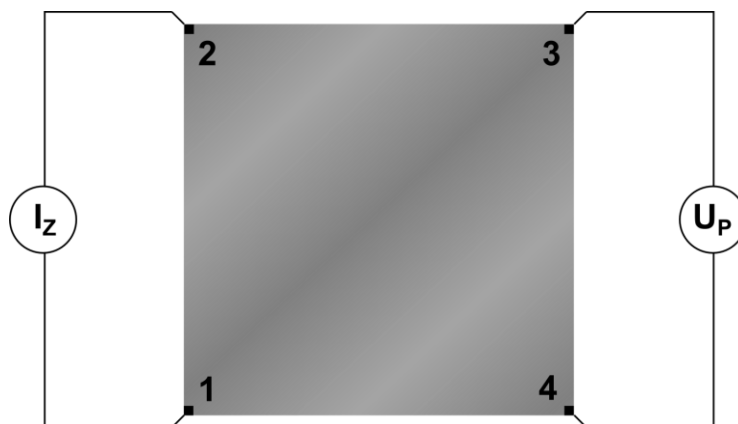
11. POMIAR REZYSTYWNOŚCI W FUNKCJI TEMPERATURY

W ramach badań uzupełniających, celem określenia charakteru przewodnictwa elektrycznego kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, przeprowadzony został pomiar temperaturowej zależności rezystywności. Pomiar przeprowadzony został w Zakładzie Technologii Związków Półprzewodnikowych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

11.1. Metodyka badań

Pomiar temperaturowej zależności rezystywności kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ przeprowadzony został przy użyciu metody Van der Pouwa [147, 148]. Badaniom poddano próbki otrzymane techniką Czochralskiego (C1, C2) ze względu na ich większą objętościową jednorodność. W tym celu z próbek C1/PP3 oraz C2/PP3, przedstawionych schematycznie na rys. 27, wycięto płytki równoległościennie o przekroju kwadratu o grubości 1 mm i boku 5 mm w płaszczyźnie prostopadłej do osi wzrostu przy pomocy piły drutowej WS22 firmy K. D. Unipress. Powierzchnie płytek poddano szlifowaniu na papierach ściernych o gradacjach kolejno: 320, 400, 600, 1200, 2000 oraz polerowaniu mechanicznemu w zawieszinie Al_2O_3 .

Pomiaru rezystywności próbek kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ dokonywano w zakresie temperatur $296\div 645$ K. Kontakty elektrod pomiarowych wykonane były ze stopu eutektycznego Ga-In. Sposób ich rozmieszczenia na próbce podczas pomiaru przedstawiono schematycznie na rys. 67.



Rys. 67. Sposób rozmieszczenia kontaktów (Ga-In) elektrod pomiarowych na próbce kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, gdzie: I_Z – prąd zasilania, U_P – mierzone napięcie.

Temperaturowy współczynnik rezystywności badanych próbek wyznaczono na podstawie zależności [148]:

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha\Delta T), \quad (34)$$

gdzie:

ρ_T – rezystywność w temperaturze T [Ωm],

ρ_0 – rezystywność w temperaturze odniesienia T_0 [Ωm],

α – temperaturowy współczynnik rezystywności [K^{-1}],

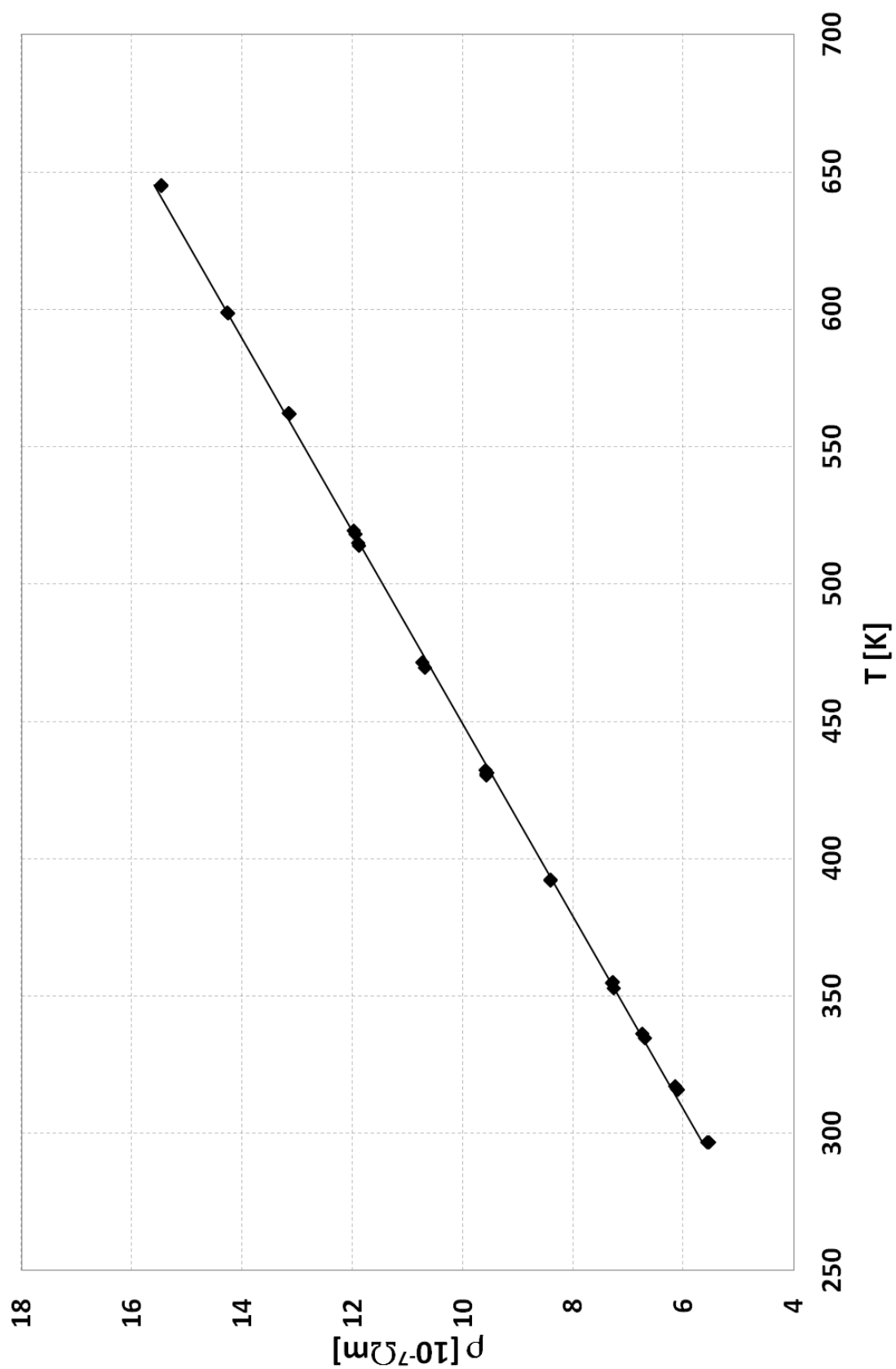
ΔT – zmiana temperatury równa $T - T_0$ [K].

11.2. Wyniki badań

Stosując metodę Van der Pouwa, wyznaczono zmianę rezystywności kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ w funkcji temperatury. Wyniki badań zestawiono w tabeli 14. Na podstawie zebranych danych wykreślono zależność rezystywności w funkcji temperatury (rys. 69). Widać, że wraz ze wzrostem temperatury następuje liniowy wzrost rezystywności badanego kompozytu. Wartość rezystywności kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ w temperaturze pokojowej wynosi $\rho = 5,58 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$. Temperaturowy współczynnik rezystywności w zakresie temperatur $296 \div 645 \text{ K}$ wynosi $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Tabela 14. Zestawienie wyników pomiaru rezystywności kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ w funkcji temperatury.

Temperatura, T [K]	Rezystywność, ρ [$10^{-7}\Omega\text{m}$]
296,23	5,58
296,37	5,55
315,48	6,12
315,87	6,13
316,96	6,17
334,43	6,72
335,87	6,76
352,61	7,27
354,30	7,31
354,67	7,30
391,54	8,42
392,14	8,42
430,09	9,59
430,58	9,59
430,75	9,57
431,95	9,60
469,09	10,70
471,21	10,75
513,46	11,89
514,38	11,92
517,63	11,96
519,02	11,99
561,40	13,15
561,87	13,17
598,16	14,27
598,59	14,29
644,48	15,48
644,95	15,48



Rys. 68. *Temperaturowa zależność rezystywności kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.*

11.3. Dyskusja wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ w zakresie temperatur 296÷645 K odznacza się typową dla metali temperaturową zależnością rezystywności. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta rezystywność badanego kompozytu. Przebieg zależności $\rho(T)$ w badanym zakresie temperatur ma charakter liniowy. Wartość rezystywności $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ w temperaturze pokojowej wynosi $\rho = 5,58 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$. Temperaturowy współczynnik rezystywności badanego kompozytu ma wartość $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Jak pokazano w pracy [39], CoSi_2 zalicza się do klasy krzemków, które odznaczają się typowo metalicznym przewodnictwem. Faza CoSi_2 stanowi ok. 60% udziału objętościowego kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$. Jak wynika z badań metalograficznych, kompozyt $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ odznacza się nieregularnym perkolowanym typem mikrostruktury (rys. 45b). Można zatem wnioskować, że w przewodnictwie elektrycznym bierze udział faza CoSi_2 , a w mikrostrukturze badanego kompozytu występuje zjawisko perkolacji przewodnictwa elektrycznego, które ma wpływ na wartość oporności właściwej.

Autorzy [149] pokazali, że w temperaturze pokojowej wartość rezystywności CoSi_2 wynosi $\rho = 1,35 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$. Widać zatem, że wartość rezystywności kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ jest tego samego rzędu wielkości co wartość rezystywności czystego CoSi_2 . Uzyskana wartość świadczy o wysokiej jakości otrzymanych próbek kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.

12. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Stosując techniki Bridgmana i Czochralskiego, otrzymano nowy kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury.

Krystalizację z wykorzystaniem techniki Bridgmana prowadzono przy stałej wartości gradientu temperatury, równej ok. 170 K/cm. Łącznie tą techniką otrzymano osiem próbek, stosując inną prędkość opuszczania, v , dla każdej próbki, mieszczącą się w przedziale 0,05÷10 mm/min.

Krystalizację techniką Czochralskiego prowadzono z kolei przy zastosowaniu prędkości wyciągania, v , z przedziału 0,1÷0,7 mm/min oraz stałej prędkości obrotowej, v_r , równej 15 obr/min. W tym przypadku zmiany prędkości v dokonywano spontanicznie podczas prowadzenia procesu krystalizacji, celem wykonania szyjki na otrzymywanych kryształach. Podczas wykonywania szyjki stosowano wyższe prędkości v (ok. 0,7 mm/min) niż podczas pozostałych etapów krystalizacji (ok. 0,1 mm/min). W ten sposób otrzymano dwa kryształy o długości ok. 40 mm i średnicy ok. 10 mm.

Przeprowadzone badania identyfikacji próbek otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego potwierdziły, iż otrzymano kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$.

Na podstawie rentgenowskiej analizy składu fazowego stwierdzono obecność tylko dwóch faz, CoSi_2 oraz Si, we wszystkich badanych próbkach. Przeprowadzone badania dowiodły jednocześnie, iż otrzymane wlewki i kryształy cechuje objętościowa jednorodność pod względem składu fazowego.

Punktowa mikroanaliza rentgenowska powierzchni badanych próbek potwierdziła wyniki badań rentgenowskiej analizy fazowej. W badanym kompozycie zidentyfikowano jedynie obszary, w których występują fazy CoSi_2 oraz Si.

Określona za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej temperatura eutektyczna otrzymanych próbek wynosi 1259°C. Temperatura ta, jak wynika z badań przeprowadzonych przez autorów [119, 120], odpowiada temperaturze eutektycznej kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$. Wyniki tych badań potwierdzają zatem skład eutektyczny otrzymanych próbek.

Wartości parametrów sieciowych faz występujących w badanych próbkach odpowiadają fazom CoSi_2 oraz Si.

Stwierdzono, że otrzymanie kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury techniką Bridgmana wymaga zastosowania prędkości v z przedziału $0,2\div 10$ mm/min przy wartości gradientu temperatury równej ok. 170 K/cm. Badany kompozyt charakteryzuje się w tym przypadku nieregularnym perkolowanym typem mikrostruktury. Jego morfologia ma postać kanałów krzemowych o nieregularnym przekroju poprzecznym wbudowanych w osnowę fazy CoSi_2 (rys. 37 i 38 oraz rys. 39 i 40).

Stwierdzono istnienie silnej zależności między parametrem geometrycznym λ kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, a prędkością wyciągania, v , zastosowaną podczas procesu krystalizacji. W badanym zakresie prędkości v wartość parametru λ maleje wraz ze wzrostem zastosowanej prędkości v . Parametr λ związany jest z prędkością v zależnością statystyczną $\lambda = 6,1 \cdot 0,87^v [10^{-3} \text{ mm}]$. Stwierdzono również istnienie związku między odchyleniem standardowym, σ_λ , od wartości λ , a zastosowaną prędkością v . Wraz ze wzrostem prędkości v zmniejsza się wartość σ_λ . Widać zatem, że zastosowanie wyższych prędkości v podczas procesu krystalizacji techniką Bridgmana pozwala uzyskać bardziej jednorodną mikrostrukturę badanego kompozytu. Przy zastosowaniu prędkości $v < 0,2$ mm/min mikrostruktura kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ ma charakter niejednorodny (rys. 34 i 35).

W przypadku próbek o jednorodnym perkolowanym typie mikrostruktury zaobserwowano, charakterystyczne dla techniki Bridgmana, zaburzenia jednorodności morfologii w obszarach, mających bezpośredni kontakt ze ściankami tygla podczas krystalizacji wlewka (rys. 41 i 42). W obszarach tych ma miejsce radialne odprowadzanie ciepła przez ścianki tygla, co znacząco wpływa na mikrostrukturę otrzymywanej eutektyki.

W dolnych, stożkowych częściach wlewków stwierdzono wzrost kryształów pierwotnych fazy CoSi_2 (rys. 33). Ich pojawienie się spowodowane jest przesunięciem składu chemicznego roztworu-roztopy w kierunku składów podeutektycznych, spowodowane niedoborem krzemu (rys. 14). Krystalizacja przebiegała w tym obszarze poza strefą sprzężonego wzrostu (rys. 1). Stwierdzono, że niedobór krzemu w tym przypadku jest wynikiem utrudnionego procesu homogenizacji roztworu-roztopy w tej części tygla. Pokazano, że kryształy pierwotne fazy CoSi_2 o nieregularnym kształcie w obszarze /1/, przedstawionym schematycznie na rys. 28a, przybierają charakter regularny w obszarach /2/ i /3/. W obszarach tych następuje przejście od kryształów

pierwotnych CoSi_2 do jednorodnej zorientowanej eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, poprzez stopniowe zmniejszanie poprzecznych rozmiarów kryształów pierwotnych fazy CoSi_2 (rys. 33a). Przejście to spowodowane jest wyczerpaniem się nadmiarowego kobaltu kosztem krzemu, poprzez wzrost kryształów pierwotnych fazy CoSi_2 .

Próbki otrzymane techniką Czochralskiego wykazują zorientowany typ mikrostruktury przy zastosowaniu prędkości wyciągania, v , z zakresu $0,1 \div 0,7$ mm/min i prędkości obrotowej, v_r , równej 15 obr/min. Kompozyt $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ również w tym przypadku odznacza się nieregularnym perkolowanym typem mikrostruktury (rys. 35 i 36 oraz rys. 37 i 48). Próbki otrzymane techniką Czochralskiego charakteryzują się jednak jednorodnym charakterem morfologii w całej objętości. Wyjątek stanowią jedynie dolne, końcowe części kryształów w miejscu ich oderwania od powierzchni stopionego wsadu w końcowym etapie krystalizacji (rys. 49).

Również w obszarze szyjki kryształów kompozyt wykazuje jednorodny perkolowany typ mikrostruktury. Dyspersja faz eutektycznych jest jednak w tym obszarze znacznie większa, niż w pozostałych częściach kryształów (rys. 44). Przemawia za tym wyższa prędkość wyciągania, v , kryształu podczas tworzenia szyjki, co może w tym przypadku świadczyć o istnieniu zależności między prędkością v , a rozmiarem mikrostruktury.

W odniesieniu do próbek otrzymanych techniką Bridgmana, próbki otrzymane techniką Czochralskiego charakteryzuje znacznie większa jednorodność pod względem mikrostruktury. Jest to uzależnione od charakteru samej techniki krystalizacji. Brak kontaktu ze ściankami tygla sprawia, iż w obszarach bliskich krawędzi zewnętrznym próbek nie występują zaburzenia jednorodności mikrostruktury, które, w przypadku próbek otrzymanych techniką Bridgmana, sięgają na odległość ok. 1,0 mm od obwodu wlewka w kierunku jego osi pionowej (rys. 50).

Istnienie zależności między parametrem λ kompozytu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, a zastosowaną prędkością wyciągania, v , potwierdziły pomiary parametru λ próbek otrzymanych techniką Czochralskiego. Zaobserwowano w tym przypadku mniejsze wartości parametru λ w obszarach szyjki kryształów, w odniesieniu do pozostałych części kryształów badanego kompozytu. Podczas tworzenia szyjki prędkość wyciągania v była znacznie wyższa niż podczas pozostałych etapów krystalizacji, co uzasadnia otrzymanie mniejszych wartości parametru λ w tym obszarze próbek.

Na podstawie cyfrowej analizy obrazów binarnych SEM powierzchni badanych próbek stwierdzono, że bez względu na zastosowaną technikę krystalizacji kierunkowej faza CoSi_2 stanowi ok. 60% udziału objętościowego kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si. Stosując metodę Van der Pouwa wyznaczono temperaturową zależność rezystywności próbek kompozytu CoSi_2 -Si. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta rezystywność badanego kompozytu. Przebieg zależności $\rho(T)$ w zakresie temperatur 296÷645 K ma charakter liniowy, typowy dla przewodnictwa metalicznego. Temperaturowy współczynnik rezystywności badanego kompozytu ma wartość $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Wartość rezystywności CoSi_2 -Si w temperaturze pokojowej wynosi $\rho = 5,58 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$. Z badań przeprowadzonych przez autorów [39] wynika, że CoSi_2 zalicza się do klasy krzemków, które odznaczają się typowo metalicznym przewodnictwem. Autorzy [149] pokazali, że w bardzo niskich temperaturach ($T_c = 1,26 \text{ K}$) CoSi_2 przechodzi w stan nadprzewodzący, natomiast wartość jego rezystywności w temperaturze pokojowej wynosi $\rho = 1,35 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$. W przypadku kompozytu CoSi_2 -Si w przewodnictwie bierze zatem udział faza CoSi_2 , stanowiąca ok. 60% udziału objętościowego badanego kompozytu. Kompozyt CoSi_2 -Si odznacza się nieregularnym perkolowanym typem mikrostruktury (rys. 45b), stwierdzono zatem, że w mikrostrukturze badanego kompozytu występuje zjawisko perkolacji przewodnictwa elektrycznego. Widać, że wartość rezystywności kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si jest tego samego rzędu wielkości co wartość rezystywności CoSi_2 . Świadczy to o wysokiej jakości otrzymanych próbek kompozytu eutektycznego CoSi_2 -Si.

13. WNIOSKI KOŃCOWE

Postawiona teza pracy została udowodniona, a wszystkie cele badawcze pracy zrealizowane. Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Stosując techniki Bridgmana i Czochralskiego otrzymano kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o jednorodnym zorientowanym typie mikrostruktury.
2. Otrzymany kompozyt eutektyczny $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ wykazuje nieregularny perkolowany typ mikrostruktury.
3. Otrzymanie kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ o zorientowanym typie mikrostruktury techniką Bridgmana wymaga zastosowania prędkości opuszczania tygla, v , z przedziału $0,2\div 10,0$ mm/min przy wartości gradientu temperatury równej ok. 170 K/cm.
4. Stwierdzono, że wartość parametru geometrycznego λ kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymywanego techniką Bridgmana maleje wraz ze wzrostem zastosowanej prędkości v przy wartości gradientu temperatury równej ok. 170 K/cm. Ustalono, że dla badanych prędkości v zależność tą opisuje równanie statystyczne w postaci: $\lambda = 6,0 \cdot 0,87^v$.
5. Ustalono, że jednorodność mikrostruktury kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, otrzymywanego techniką Bridgmana, zwiększa się wraz ze wzrostem prędkości v zastosowanej podczas procesu krystalizacji.
6. Stwierdzono, że rezystywność kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ rośnie wraz ze wzrostem temperatury w zakresie temperatur $296\div 645$ K. Zależność ta ma charakter liniowy, typowy dla przewodnictwa metalicznego. Wyznaczona wartość temperaturowego współczynnika rezystywności wynosi $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Wartość rezystywności badanego kompozytu w temperaturze pokojowej wynosi $\rho = 5,58 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$.

LITERATURA

1. National Materials Advisory Board. Coating for high temperature structural materials: trends and opportunities. National Academy Press, Washington, 1996.
2. J. J. Petrovic, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **18**, 1997, s. 3.
3. P. L. Tam, Fabrication and corrosion properties of nickel silicide thin films, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2009.
4. S. P. Murarka, *Silicides For VLSI Applications*, Academic Press, Inc., London, 1983.
5. S. P. Murarka, *Metallization Theory and Practice for VLSI and ULSI*, Butterworth, Boston, 1993.
6. S. G. Savio, R. R. Rao, S. K. Ramasesha, *Mater. Lett.* **57**, 2002, s. 43.
7. F. Chu, D. J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta, Y. He, *Intermetallics* **7**, 1999, s. 611.
8. I. Rosales, J. H. Schneibel, *Intermetallics* **8**, 2000, s. 885.
9. D. A. Pankhurst, Z. Yuan, D. Nguyen-Manh, M. L. Abel, G. Shao, J. F. Watts, D. G. Pettifor, P. Tsakiroopoulos, *Phys. Rev. B* **71**: 075114, 2005.
10. B. Kyen, T. Aizawa, J. Kihara, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(8), 1996, s. 2221.
11. Y. L. Jeng, E. J. Lavernia, *J. Mater. Sci.* **29**, 1994, s. 2557.
12. C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger, *Mater.-Wiss. U. Werkstofftechnik* **28**, 1997, s. 59.
13. J. J. Petrovic, A. K. Vasudevan, *Mater. Sci. Eng. A* **261**, 1999, s. 1.
14. A. Newman, T. Jewett, S. Sampath, C. Berndt, H. Herman, *J. Mater. Res.* **13**, 1998, s. 2662.
15. O. Unal, J. J. Petrovic, D. H. Carter, T. E. Mitchell, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(6), 1990, s. 1752.
16. C. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard, *J. Alloys Compd.* **314**, 2001, s. 240.
17. S. D. Conzone, D. P. Butt, A. H. Bartlett, *J. Mater. Sci.* **32**, 1997, s. 3369.
18. G. S. Dhupia, H. Kelichhaus, M. König, *Ker. Zeitschrift* **42**, 1990, s. 824.
19. R. Rosenkranz, G. Frommeyer, *Mater. Sci. Eng. A* **152**, 1992, s. 288.
20. M. Nakamura, *Metall. Mater. Trans. A* **25**, 1994, s. 331.
21. D. M. Shah, D. Berczik, D. L. Anton, R. Hecht, *Mater. Sci. Eng. A* **155**, 1992, s. 45.

22. M. G. Mendiratta, J. J. Levandowski, M. Dimiduk, *Metall. Trans. A* **22**, 1991, s. 1573.
23. K. S. Kumar, G. Bao, *Comp. Sci. Tech.* **52**, 1994, s. 127.
24. P. J. Meschter, D. S. Schwartz, *Jom* **41**(11), 1989, s. 52.
25. E. L. Courtright, *Mater. Sci. Eng. A* **261**, 1999, s. 53.
26. W. Guo, H. Xiao, P. Gao, W. Xie, Q. Li, J. Hu, *Ceram. Int.* **38**, 2012, s. 111.
27. M. Vilasi, M. Francois, R. Podor, J. Steinmetz, *J. Alloys Compd.* **264**, 1998, s. 244.
28. H. S. Kim, J. K. Yoon, G. H. Kim, J. M. Doh, S. I. Kwun, K. T. Hong, *Intermetallics* **16**, 2008, s. 360.
29. M. Z. Alam, D. K. Das, *J. Alloys Compd.* **487**, 2009, s. 335.
30. Y. R. He, R. A. Rapp, P. F. Tortorelli, *Mater. Sci. Eng. A* **222**, 1997, s. 109.
31. S. Majumdar, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 2012, s. 3393.
32. R. Mévrel, *Mater. Sci. Eng. A* **120**, 1989, s. 13.
33. M. Herranen, A. Delblanc Bauer, J. O. Carlsson, R. F. Bunshah, *Surf. Coat. Technol.* **96**, 1997, s. 245.
34. J. G. Gonzalez-Rodriguez, I. Rosales, M. Casales, S. Serna, L. Martinez, *Mater. Sci. Eng. A* **371**, 2004, s. 217.
35. P. L. Tam, Y. Cao, U. Jelvestam, L. Nyborg, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 2011, s. 1160.
36. J. R. Davis, *Surface Engineering for Corrosions and Wear Resistance*, Maney Publishing, ASM International, Institute of Materials, Materials Park, Ohio, 2001.
37. R. Asthana, A. Kumar, N. B. Dahotre, *Coatings and Surface Engineering in: Materials Processing and Manufacturing Science*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston, 2006.
38. T. Burakowski, *Coatings in: Surface Engineering of Metals: Principles, Equipments and Technology*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 1999.
39. G. Ottaviani, *Metallic Silicides w: L. Miglio, F. d'Heurle, Silicides: Fundamentals and Applications*, Proceedings of the 16th Course of the International School of Solid State Physics, Erice, Italy, 5 – 16 June 1999, s. 138.
40. V. E. Borisenko, *Semiconducting Silicides*, Springer-Verlag, Berlin Heidenberg, 2000.
41. Y. Imai, M. Mukaida, T. Tsunoda, *Intermetallics* **8**, 2000, s. 381.
42. K. Maex, M. Van Rossum, *Properties of Metal Silicides*, INSPEC, The Institution Of Electrical Engineers, London, 1995.

43. The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2004 Update, Semiconductor Industry Association, San Jose, CA: Semiconductor Industry Association, 2004.
44. L. J. Chen, *Silicide Technology for Integrated Circuits*, IEE, London, 2004.
45. M. X. Zhang, P. M. Kelly, *Scr. Mater.* **55**, 2006, s. 613.
46. S. Y. Sun, C. J. Lee, H. S. Chou, J. C. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2011, s. 2550.
47. Z. Ren, P. Hao, J. Du, G. Han, W. Weng, N. Ma, P. Du, *J. Alloys Compd.* **509**, 2011, s. 75119.
48. F. Cheng, C. Jiang, J. Wu, *Mater. Sci. Eng. B* **119**, 2005, s. 61.
49. S. L. Chenga, H. Y. Chena, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2008, s. 441.
50. Yukie Tsuji, Yoshiko Tsuji, S. Nakamura, S. Noda, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2010, s. 7118.
51. Z. Zhang, S. -L. Zhang, B. Yang, Y. Zhu, S. M. Rossnagel, S. Gaudet, A. J. Kellock, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 071915, 2010.
52. K. De Keyser, C. Van Bockstael, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, E. Verleysen, H. Bender, W. Vandervorst, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 173503, 2010.
53. J. Fouet, M. Texier, M. -I. Richard, A. Portavoce, D. Mangelinck, C. Guichet, N. Boudet, O. Thomas, *Mater. Lett.* **116**, 2014, s. 139.
54. S. -L. Zhang, M. Östling, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **28**(1), 2003, s. 1.
55. J. A. Kittl, A. Lauwers, O. Chamirian, M. Van Dal, A. Akheyar, M. De Potter, R. Lindsay, K. Maex, *Microelectron. Eng.* **70**, 2003, s. 158.
56. J. A. Kittl, K. Opsomer, C. Torregiani, C. Demeurisse, S. Mertens, D. P. Brunco, M. J. H. Van Dal, A. Lauwers, *Mater. Sci. Eng. B* **154-155**, 2008, s. 144.
57. R. Li, J. Wang, Z. Sun, Y. Dong, W. Kong, L. Yu, J. He, X. Cheng, C. Wang, *Microelectron. Eng.* **88**, 2011, s. 3270.
58. F. Panciera, K. Hoummada, C. Perrin, M. El Kousseif, R. Pantel, M. Descoins, M. Gregoire, M. Juhel, D. Mangelinck, *Microelectron. Eng.* **120**, 2014, s. 34.
59. K. K. Young, *IEEE Trans. Electron Devices* **36**, 1989, s. 399.
60. S. Bangsaruntip, G. M. Cohen, A. Majumdar, J. W. Sleight, *IEEE Electron Device Lett.* **31**, 2010, s. 903.
61. J. -S. Oh, S. -D. Yang, S. -Y. Lee, Y. -S. Kim, M. -H. Kang, S. -K. Lim, H. -D. Lee, G. -W. Lee, *Solid-State Electron.* **86**, 2013, s. 6.
62. D. Sharma, S. K. Vishvakarma, *Solid-State Electron.* **86**, 2013, s. 68.

63. S. Kumar, S. Jha, *Microelectron. J.* **44**, 2013, s. 844.
64. X. Chen, C. M. Tan, Modeling and analysis of gate-all-around silicon nanowire FET, *Microelectron. Reliab.*, 2014, w druku.
65. H. Liu, G. She, L. Mu, W. Shi, *Mater. Res. Bull.* **47**, 2012, s. 3991.
66. G. A. Chadwick, *Metal Sci.* **9**, 1975, s. 300.
67. E. Fraś, *Krystalizacja metali*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
68. W. Kurz, P. R. Sahm, *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*, Springer, Berlin, 1975.
69. R. Kraft, *Solidification*, ASM Metals Park, Ohio, 1971.
70. G. Davis, *Solidification and Casting*, Applied Science Publishing, London, 1973.
71. D. L. Baragar, M. Sahoo, R.W. Smith, *J. Cryst. Growth* **41**, 1977, s. 278.
72. M. Crocker, D.L. Baragar, R.W. Smith, *J. Cryst. Growth* **30**, 1975, s. 198.
73. J. Hunt, D. Hurle, *Trans. AIME* **242**, 1968, s. 1043.
74. R. L. Fullman, D. L. Wood, *Acta Metall.* **2**, 1954, s. 188.
75. G. I. Isakov, *Inorg. Mater.* **39**, 2003, s. 1117.
76. D. A. Pawlak, K. Kolodziejak, R. Diduszko, K. Rozniatowski, M. Kaczkan, M. Malinowski, J. Kisielewski, T. Lukasiewicz, *Chem. Mater.* **19**, 2007, s. 2195.
77. J. Żmija, *Otrzymywanie monokryształów*, PWN, Warszawa, 1988.
78. A. I. Somov, M. A. Tichonovskij, *Evtectičeskie kompozicii*, Metallurgia, Moskwa, 1975.
79. H. Weiss, *Met. Trans.* **2**, 1971, s. 1513.
80. B. Reiss, T. Renner, *Z. Naturforsch* **21A**, 1966, s. 546.
81. D. E. Holmes, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1981, s. 859.
82. L. A. H. van Hoof, W. Albers, *J. Appl. Phys.* **52**, 1981, s. 3476.
83. A. S. Yue and J. G. Yu, *Proc. Fourth Int. Conf. Composite Mater., ICCM-IV*, Japan Society for Composite Materials, Tokyo, Japan, 1982, s.1369.
84. L. M. Levinson, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 1972, s. 289.
85. N. J. Helbren, S. E. R. Hiscocks, *J. Mater. Sci.* **8**, 1973, s. 1744.
86. B. M. Ditchek, T. Emma, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1984, s. 955.
87. B. M. Ditchek, *J. Appl. Phys.* **57**, 1985, s. 1967.
88. B. M. Ditchek, *J. Cryst. Growth* **75**, 1986, s. 264.
89. L. S. Derevyagina, L. M. Butkevich, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* **9**, 1987, s. 44.
90. B. M. Ditchek, *J. Appl. Phys.* **61**, 1987, s. 5419.

91. B. M. Ditchek, Q. V. Nguyen, P. G. Rossoni, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **320**, 1994, s. 435.
92. B. M. Ditchek, M. Levison, *Appl. Phys. Lett.* **49** (24), 1986, s.1656.
93. B. M. Ditchek, B. G. Yacobi, M. Levison, *Appl. Phys. Lett.* **51** (4), 1987, s. 267.
94. B. Paul, H. Weiss, M. Wilhelm, *Solid State Electron.* **7**, 1964, s. 835.
95. H. B. Neumann, J. R. Schneider, J. Sussenbach, Z. U. Rek, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **372**, 1996, s. 551.
96. S. R. Stock, Z. U. Rek, M. S. Goorsky, *J. Appl. Phys.* **79** (9), 1996, s. 6803.
97. J. Zhang, C. Cui, M. Han, J. Chen, N. Xu, L. Liu, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **276**, 2005, s. 92.
98. C. Cui, J. Zhang, B. Li, M. Han, L. Liu, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **299**, 2007, s. 248.
99. C. Cui, J. Zhang, G. Wu, H. Su, M. Han, L. Liu, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **309**, 2007, s. 93.
100. C. Cui, J. Zhang, Z. Jia, H. Su, L. Liu, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **310**, 2008, s. 71.
101. C. Cui, J. Zhang, H. Su, L. Liu, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **311**, 2009, s. 2555.
102. Y. Yoshida, A. Ishizuka, H. Makishima, *Mater. Chem. Phys.* **40**, 1995, s. 267.
103. S. Park, M. Kim, *Microsyst. Technol.* **7**, 2001, s. 32.
104. A. A. Kuznetsov, S. B. Lee, M. Zhang, R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, *Carbon* **48**, 2010, s. 41.
105. B. M. Ditchek, J. Hefter, T. R. Middleton, *J. Cryst. Growth* **102**, 1990, s. 401.
106. X. Yang, J. Zhang, H. Su, Z. Jie, L. Liu, H. Fu, *J. Alloys Compd.* **551**, 2013, s. 643.
107. X. Yang, J. Zhang, H. Su, Z. Jie, L. Liu, H. Fu, *Mater. Lett.* **100**, 2013, s. 212.
108. X. Yang, J. Zhang, H. Su, Z. Jie, L. Liu, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **376**, 2013, s. 59.
109. H. Leamy, G. Gilmer, K. A. Jackson, *Surface Physics of Materials*, Academic Press, New York, 1975.
110. J. D. Hunt, K. A. Jackson, *Trans. AIME* **236**, 1966, s. 843.
111. J. D. Hunt, *J. Cryst. Growth* **3-4**, 1968, s. 82.
112. J. D. Livingston, *J. Cryst. Growth* **24-25**, 1974, s. 94.
113. R. L. Ashbrook, *J. Am. Cer. Soc.* **60**, 1977, s. 428.
114. P. Magnin, W. Kurz, *Acta Metall.* **35**, 1987 s. 1119.
115. K. A. Jackson, *J. Cryst. Growth* **264**, 2004, s. 519.
116. W. Wołczyński, *Defect Diffus. Forum* **272**, 2007, s. 123.

117. K. R. Elder, J. D. Gunton, M. Grant, *Phys. Rev. E* **54**, 1996, s. 6476.
118. F. Drolet, K. R. Elder, M. Grant, J. M. Kosterlitz, *Phys. Rev. E* **61**, 2000, s. 6705.
119. K. Ishida, T. Nishizawa, M. E. Schlesinger, *J. Phase Equilib.* **12**, 1991, s. 578.
120. C. Soon-Don, *Calphad* **16**, 1992, s.151.
121. C. R. Hubbard, H. E. Swanson, F. A. Mauer, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 1975, s. 45.
122. Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. **25** (13), 1976, s. 35.
123. W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretskin, C. Hubbard, A. Dragoo, ICDD Grant-in-Aid, NBS, USA, 1987.
124. E. Tyrkiel, Termodynamiczne podstawy materiałoznawstwa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2005.
125. W. Gurdziel, K. Szostek, J. Krawczyk, P. Stępniewski, Z. Wokulski, Krystalizacja eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, Materiały XXXIV Szkoły Inżynierii Materiałowej, AGH, Kraków-Krynica, 2006, s. 139.
126. W. Gurdziel, K. Szostek, J. Krawczyk, P. Stępniewski, Z. Wokulski, Crystallization of $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ Composite, XX Conference on Applied Crystallography, Wisła, 2006, prezentacja posterowa.
127. W. Gurdziel, K. Szostek, P. Stępniewski, Z. Wokulski, Otrzymywanie eutektyki typu półprzewodnik-metal na przykładzie układu $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, 48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2006, prezentacja posterowa.
128. W. Gurdziel, Z. Wokulski, K. Szostek, J. Krawczyk, P. Stępniewski, *Solid State Phenom.* **130**, 2007, s. 85.
129. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Preparation and characterization of $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ eutectic composite, Fifth International Conference on Solid State Crystals and Eighth Polish Conference On Crystal Growth, Zakopane, 2007, prezentacja posterowa.
130. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, J. Krawczyk, Mikrostruktura eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymywanej techniką Czochralskiego, XXXVII Szkoła Inżynierii Materiałowej, AGH, Kraków-Krynica, 2009, prezentacja ustna.
131. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, J. Krawczyk, Mikrostruktura eutektyki $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ otrzymywanej techniką Czochralskiego, Materiały XXXVII Szkoły Inżynierii Materiałowej, AGH, Kraków-Krynica, 2009, s. 483.

132. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Charakterystyka mikrostruktury kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, 51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2009, prezentacja posterowa.
133. W. Kern, J. Vossen, Thin Film Processes, Academic Press, New York, 1978.
134. L. Ristic, Sensor Technology and Devices, Artech House, Boston, 1994.
135. D. E. Gray, D. Stull, American Institute of Physics Handbook (third edition), McGraw Hill, New York, 1972.
136. B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements Of X-Ray Diffraction (third edition), Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001.
137. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Microstructure and lattice parameter studies of constituent phases in $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ eutectic composite, XXI Conference on Applied Crystallography, Zakopane, 2009, prezentacja posterowa.
138. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, *Solid State Phenom.* **163**, 2010, s. 268.
139. K. Szostek, Z. Wokulski, W. Gurdziel, Microstructure of $\text{CoSi}_2\text{-Si}$ Eutectic Composite Solidified by Directional Solidification, IX International Conference of Polish Society for Crystal Growth – ICPSCG-9, Gdańsk-Sobieszewo, 2010, prezentacja posterowa.
140. A. Ourdjini, J. Liu, R. Elliott, *Mater. Sci. Technol.* **10**, 1994, s. 312.
141. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, *Arch. Metall. Mater.* **53** (3), 2008, s. 895.
142. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Charakterystyka samoorganizujących się mikrostruktur kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, XXXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej, AGH, Kraków-Krynica, 2008, prezentacja ustna.
143. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Charakterystyka samoorganizujących się mikrostruktur kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, Materiały XXXVI Szkoły Inżynierii Materiałowej, AGH, Kraków-Krynica, 2008, s. 266.
144. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Wzrost i charakterystyka samoorganizujących się mikrostruktur kompozytu eutektycznego $\text{CoSi}_2\text{-Si}$, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2008, prezentacja posterowa.
145. E. Çadırli, M. Gündüz, *J. Mater. Process. Technol.* **97**, 2000, s. 74.
146. U. Böyük, N. Marasli, *Mater. Chem. Phys.* **119**, 2010, s. 442.
147. L. J. Van der Pouw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1958, s. 1.
148. L. J. Van der Pouw, *Philips. Tech. Rev.* **20**, 1958, s. 220.
149. K. Tsutsumi, S. Takayanagi, T. Hirano, *Physica B* **237**, 1997, s. 310.